

SERIE A, N° 1378
N° D'ORDRE
1048.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Olivier DUCRU,

Capitaine d'Artillerie.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ARSÉNIATES AMMONIACAUX DE
COBALT ET DE NICKEL. — APPLICATION AU DOSAGE DE L'ARSENIC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 décembre 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président*.

DUCLAUX,

DITTE,

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

ÉRIE A, N° 1378
N° D'ORDRE
1048.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Olivier DUCRU,

Capitaine d'Artillerie.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ARSÉNIATES AMMONIACAUX DE COBALT ET DE NICKEL. — APPLICATION AU DOSAGE DE L'ARSENIC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

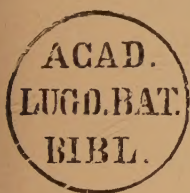
Soutenues le 1^{er} décembre 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*

DUCLAUX,

DITTE,

} *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeurs honoraires...	HERMITE, L. TROOST. DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs.....	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	H. MOISSAN.....	Chimie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Analyse et Mécan.
Professeurs adjoints.....	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	P. JANET.....	Physique (P. C. N.).
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A LA MÉMOIRE

DE

MON PÈRE.

A MESSIEURS

GEORGES LEMOINE,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

ALFRED DITTE,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

LE COLONEL LAMBERT,

DIRECTEUR DE LA SECTION TECHNIQUE DE L'ARTILLERIE.

Hommage de vive reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

ARSÉNIATES AMMONIACAUX

DE COBALT ET DE NICKEL.

APPLICATION AU DOSAGE DE L'ARSENIC.

INTRODUCTION.

On connaît les arsénates ammoniacaux d'un certain nombre de métaux bivalents : ceux des métaux alcalino-terreux, connus sous le nom d'*arsénates de Baumann*, cristallisés à la température ordinaire, ont pour formule :



M'' représentant Ca, Sr ou Ba.

Desséchés à 100°, ils deviennent



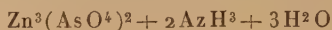
ils sont, par suite, analogues à l'arséniate ammoniaco-magnésien, bien connu des chimistes depuis le travail de Levöl en 1846 (1).

(1) LEVÖL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XVII, p. 501; 1846.

Dans la série des métaux lourds, on connaît l'arséniate ammoniaco-manganeux :



qui s'obtient comme le sel précédent. Un arséniate ammoniacal de zinc a été obtenu par M. Bette ⁽¹⁾; mais sa formule



est toute différente.

La liste s'arrête là; en particulier, les arséniates ammoniacaux de cobalt et de nickel n'ont jamais été préparés.

Les analogies constantes des arséniates et des phosphates faisaient cependant présager une série plus complète : on connaît en effet les phosphates ammoniaco-magnésien et ammoniaco-manganeux, correspondant aux arséniates; le phosphate ammoniacal de zinc, obtenu par Debray, anhydre ou hydraté,



appartient à la même série ⁽²⁾.

D'autre part, M. Bette a également préparé le phosphate ammoniacal de zinc



correspondant à l'arséniate cité plus haut, et il a fait remarquer la complète analogie de ces deux sels ⁽³⁾.

Enfin, on connaît également les phosphates ammoniacaux de cobalt ⁽⁴⁾, de nickel et de fer; abstraction faite de

(1) BETTE, *Annalen der Pharmacie*, t. XV; 1835.

(2) DEBRAY, *Journal de Pharmacie*, t. XLVI, p. 121.

(3) BETTE, *loc. cit.* Je crois devoir faire remarquer que les formules du phosphate et de l'arséniate de M. Bette sont inexactement indiquées dans l'*Encyclopédie chimique* et le *Dictionnaire de Wurtz*; celles que je donne ici sont déduites des nombres mêmes du Mémoire original.

(4) CHANCEL, *Analyse chimique qualitative*, p. 261; 1874.

l'eau de cristallisation, ces sels correspondent à la formule :



Debray, qui a publié sur les phosphates et les arsénates cristallisés des travaux très étendus, a montré que ces derniers sels, ainsi que ceux de magnésium et de manganèse, peuvent cristalliser, soit avec une, soit avec six molécules d'eau et, dans ces deux cas, se comportent d'une façon différente sous l'action de l'eau bouillante.

C'est sur l'emploi du sel à une molécule d'eau que M. Dirvell (1) a fondé sa méthode élégante de séparation du nickel et du cobalt.

Debray a également obtenu le sel de cobalt :



et celui du fer correspondant (2).

La liste des phosphates ammoniacaux des métaux lourds est donc beaucoup plus longue que celle des arsénates; en considérant spécialement le cobalt et le nickel, nous connaissons en définitive trois sels de ce genre pour le premier, et un pour le second, tandis qu'aucun arséniate ammoniacal n'a été obtenu jusqu'ici.

J'ai cherché à combler cette lacune et à préparer des arsénates ammoniacaux de cobalt et de nickel. Ce travail avait d'ailleurs un autre but : j'ai été frappé, comme bien d'autres sans doute, des nombreux inconvénients que présente pour le dosage de l'arsenic l'emploi, pourtant si fréquent, de l'arséniate ammoniaco-magnésien : longue durée de la précipitation d'abord et de la dessiccation ensuite, incertitude de la correction de solubilité, entraînement des sels étrangers, etc.

J'ai cherché, par suite, s'il ne serait pas possible de trouver dans la série des métaux lourds un sel d'un emploi préférable : j'ai dirigé mes recherches sur le nickel et le

(1) DIRVELL, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 903; 1879.

(2) DEBRAY, *Bull. Soc. chim.*, [2], t. II, p. 11; 1864.

cobalt, pensant obtenir des sels analogues au phosphate de M. Dirvell; j'ai réussi à préparer divers arséniate de ces métaux. Mais les sels obtenus diffèrent tout à fait de ce dernier phosphate et se rapprochent au contraire des sels de M. Bette. J'ai étudié ces composés, et j'ai montré que l'un d'entre eux peut avec avantage servir au dosage de l'arsenic.

Le présent Mémoire est divisé en cinq Chapitres.

Dans le premier, j'ai étudié les conditions de production des arséniate ammoniacaux de cobalt: ces sels s'obtiennent dans l'action des solutions arséniques sur les sels de cobalt, à la température de 100° , et cette action permet de les obtenir cristallisés.

Le second Chapitre est consacré aux méthodes analytiques employées: il contient une étude sur le dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Le troisième Chapitre est consacré à l'étude des différents sels de cobalt.

Dans le quatrième, j'ai étudié les arséniate ammoniacaux de nickel.

Enfin le cinquième traite du dosage de l'arsenic, pour lequel je propose une méthode nouvelle, fondée sur l'emploi, dans certaines conditions, d'un arséniate ammoniacal de cobalt.

M. G. Lemoine, Membre de l'Institut, dont j'ai été l'élève à l'École Polytechnique, et M. le professeur Ditte, Membre de l'Institut, ont bien voulu s'intéresser à ce Travail et me prodiguer leurs encouragements et leurs bienveillants conseils; je prie ces Maîtres éminents de vouloir bien agréer l'hommage de ma bien vive reconnaissance. J'adresse aussi tous mes remerciements à M. le professeur Michel, qui, avec la plus grande complaisance, a bien voulu examiner les cristaux obtenus dans mes préparations.

CHAPITRE I.

ACTIONS DES SOLUTIONS ARSÉNIQUES SUR LES SELS DE COBALT,
EN PRÉSENCE DE L'AMMONIAQUE.

Si à une solution de chlorure de cobalt on ajoute un excès d'acide arsénique, c'est-à-dire plus de deux molécules d'acide pour trois de chlorure, il ne se forme pas de précipité, soit à froid, soit à chaud. En ajoutant peu à peu à ce mélange de l'ammoniaque étendue, on voit se former un précipité bleu qui d'abord se redissout par l'agitation. En continuant à ajouter de l'ammoniaque, le précipité cesse de se redissoudre, alors que la liqueur est encore acide au tournesol. Ce précipité augmente jusqu'à ce que la réaction soit devenue franchement alcaline : abandonné à la température ordinaire, il se rassemble peu à peu, mais ne paraît subir aucune modification, tout au moins au bout de plusieurs jours.

Si, au lieu de le laisser à la température ordinaire, on porte au bain-marie la fiole contenant la liqueur et le précipité, on voit ce dernier se modifier peu à peu : il se contracte, sa couleur vire peu à peu au violet ; en regardant la fiole par-dessous, on voit apparaître des points rouges, et au bout d'un séjour plus ou moins long au bain-marie, le précipité bleu et amorphe se trouve remplacé par un autre, d'un rouge tirant plus ou moins sur le violet, se rassemblant rapidement par l'agitation et qui, examiné au microscope, apparaît entièrement cristallisé : je reviendrai plus loin sur les précipités ainsi obtenus, et je rappellerai seulement que cette méthode de cristallisation a été employée par Debray et a donné entre ses mains un grand nombre de phosphates et d'arséniates cristallisés ⁽¹⁾.

(¹) DEBRAY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LXI, p. 419

Si, au lieu d'employer un excès d'acide arsénique, on emploie un excès de cobalt, c'est-à-dire plus d'un atome et demi de cobalt pour une molécule d'acide arsénique, l'addition progressive de l'ammoniaque produit d'abord les mêmes phénomènes : on obtient un précipité bleu qui se redissout par l'agitation, puis cesse de se redissoudre alors que la liqueur est encore acide ; avec une quantité juste suffisante d'ammoniaque, la liqueur surnageant le précipité est incolore, indiquant ainsi la précipitation totale du cobalt. Avec un grand excès d'ammoniaque, elle devient rose : en portant la fiole au bain-marie, le précipité se contracte, puis devient rose sale : mais même au bout d'un temps fort long, plusieurs jours par exemple, de bain-marie et en présence d'un très grand excès d'ammoniaque, le précipité ne cristallise pas.

Les choses se passent à peu près de même si l'on emploie du chlorure de cobalt additionné de chlorhydrate d'ammoniaque ; l'addition d'acide arsénique ne produit à froid ou à chaud aucun précipité. L'addition d'ammoniaque produit un précipité bleu qui se redissout d'abord, puis devient permanent, la liqueur étant encore acide, pour se redissoudre encore dans un nouvel excès d'ammoniaque, si la concentration en sel ammoniac est suffisante. La liqueur prend, dans ce cas, une coloration loutre ou curaçao ; en portant la fiole au bain-marie, le liquide se trouble : on voit apparaître un précipité d'un bleu plus ou moins violacé, qui se rassemble rapidement, puis se transforme en sel rouge cristallisé : avec des proportions convenables, la transformation en sel rouge est complète en quelques minutes ; avec des concentrations assez fortes en chlorhydrate d'ammoniaque, au-dessus de 100 grammes par litre par exemple, on voit le précipité rouge se former et se déposer d'un seul coup, sans passage par l'intermédiaire du sel amorphe bleu.

On a vu que, lorsque le cobalt est en excès, l'action de

l'ammoniaque seule ne suffit pas à produire la transformation du sel bleu en sel rouge; en présence d'une proportion suffisante de sel ammoniac, la cristallisation est, dans ce cas, tout aussi facile que dans le cas contraire; pour un excès déterminé de cobalt, elle est d'autant plus rapide que la concentration en chlorhydrate d'ammoniaque est plus forte.

La production des sels rouges cristallisés a lieu aussi bien en présence d'un grand excès que d'une faible proportion d'ammoniaque caustique : la proportion strictement nécessaire de cette dernière est d'autant plus faible que la concentration en chlorhydrate d'ammoniaque est plus forte. C'est ainsi qu'une liqueur contenant, avec l'arsenic et le cobalt en léger excès, 2 pour 100 environ de son volume d'ammoniaque à 20 pour 100 libre (c'est-à-dire en plus de celle qui serait nécessaire pour saturer l'acide arsénique), ne donnera un précipité entièrement cristallisé qu'autant que sa concentration en chlorhydrate d'ammoniaque sera supérieure à 30^{gr} par litre environ. Au-dessous de ce chiffre, on obtient avec le sel rouge une proportion plus ou moins considérable d'un précipité floconneux gris violet sale, contenant de l'arsenic et du cobalt, et qu'un séjour prolongé au bain-marie ne réussit pas à transformer.

Si, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, on a soin d'employer un très léger excès d'ammoniaque, on remarque que, dans le cas d'un excès d'arsenic, la liqueur surnageant le précipité est incolore : elle ne se colore pas ou se colore à peine sans précipiter, lorsqu'on ajoute une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque. Dans le cas d'un excès de cobalt, on a de même, après la cristallisation, des liqueurs roses qui, acidifiées par l'acide chlorhydrique et traitées à chaud par l'hydrogène sulfuré, ne donnent aucun précipité : on peut donc, dans ces conditions, précipiter totalement l'arsenic des solutions arséniques.

L'arséniate monopotassique KH^2AsO^4 , sel à réaction acide, se comporte d'une manière analogue à celle de l'acide arsénique ; à froid, il y a ou non précipité, suivant la concentration des liqueurs et les proportions employées ; à chaud, on obtient des précipités roses gélatineux qui, surtout en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, au lieu de tomber au fond de la fiole, se réunissent en masses à consistance de gelée, qui flottent dans les liqueurs. Un chauffage très prolongé ne les modifie pas : il m'a été impossible, même par décantation, de laver ces précipités assez exactement pour en faire l'analyse. Desséchés, ils diminuent énormément de volume et se transforment en masses roses, d'apparence cornée. Avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque et en opérant en vases clos à la température de 150° , les tubes se remplissent d'une épaisse gelée ; on peut les retourner sans que rien ne coule. L'examen microscopique a montré, dans cette gelée, la présence de quelques cristaux rouges groupés en houppes, qui m'ont paru identiques à ceux obtenus par d'autres procédés.

Tous ces précipités gélatineux virent au bleu violet par une addition ménagée d'ammoniaque ; une quantité plus considérable détermine dans la liqueur la formation de précipités bleus, et le séjour au bain-marie transforme le tout en sels cristallisés rouges.

L'arséniate triammonique $(\text{AzH}^1)^3\text{AsO}^4$ précipite immédiatement le chlorure de cobalt additionné ou non de chlorhydrate d'ammoniaque. Le précipité, dont la couleur varie du lilas clair au bleu violacé, suivant les conditions de la précipitation, est très volumineux ; il vire immédiatement au rose dès qu'on vient à chauffer la fiole.

Par un séjour prolongé au bain-marie, il se rassemble, tout en restant volumineux ; en continuant le chauffage pendant plusieurs jours, sans addition d'ammoniaque caus-

tique, il se transforme peu à peu en un feutrage de fines aiguilles rose pâle, sur lequel je reviendrai plus tard.

Si le chauffage a lieu en présence d'ammoniaque caustique, la transformation est plus rapide. Comme dans les cas précédents, on obtient un sel cristallisé de nuance rouge plus riche que le dernier.

Dans tout ce qui précède, j'ai envisagé spécialement le chlorure de cobalt, sur lequel ont porté les expériences les plus nombreuses. Mais je me suis assuré que ce sel peut être remplacé par le sulfate ou le nitrate; le chlorhydrate d'ammoniaque peut lui-même être remplacé par le sulfate ou le nitrate, ou encore par l'acétate. J'ai également suivi la marche indiquée par M. Dirvell pour l'obtention du phosphate ammoniaco-cobalteux, c'est-à-dire en faisant usage du bicarbonate ou de l'acétate d'ammoniaque et du sel de phosphore; ce dernier était naturellement remplacé par l'arséniate monopotassique additionné de la quantité convenable d'ammoniaque, ou par l'arséniate triammonique. Les résultats obtenus sont toujours les mêmes.

On peut d'ailleurs, dans ces expériences, renverser d'une façon quelconque l'ordre d'addition des réactifs. En définitive, lorsqu'on maintient assez longtemps à 100° un mélange d'un arséniate alcalin, d'un sel de cobalt et d'ammoniaque, en présence d'une quantité suffisante de sels ammoniacaux, on arrive à transformer en sels rouges cristallisés les précipités amorphes bleus ou violets qui se produisent dans ces circonstances. Lorsque la transformation se produit difficilement à la pression ordinaire, on arrive toujours à la produire, tout au moins partiellement, en tubes scellés.

Mais si l'ordre d'addition des réactifs est indifférent au point de vue du résultat final, il n'en est pas de même pour la facilité avec laquelle la transformation se produit.

Il est préférable de partir d'une solution légèrement acide et limpide à laquelle on ajoute d'un seul coup la quantité voulue d'ammoniaque. La fiole est immédiatement portée au bain-marie. La transformation est notablement plus longue si l'ammoniaque est ajoutée dans une liqueur où le précipité est déjà formé et déposé. Elle est beaucoup plus difficile, si le précipité a été chauffé avec la liqueur où il a pris naissance, et, dans ce cas, elle ne réussit pas toujours à la pression ordinaire.

On sait que les solutions ammoniacales de cobalt absorbent l'oxygène de l'air et se transforment en sels de cobaltamines. Or, comme je l'établirai plus loin, les sels rouges dont je viens d'indiquer le mode de formation sont des sels cobalteux. Pour les obtenir, il n'est cependant pas nécessaire de se mettre rigoureusement à l'abri du contact de l'air. Avec de faibles concentrations en ammoniaque, on peut opérer dans des fioles à col étroit simplement fermées par des bouchons de porcelaine, tels que ceux employés dans les hôpitaux militaires, ou mieux par des bouchons de caoutchouc traversés par un tube capillaire coiffé lui-même d'un capuchon étroit. Mais pour de fortes teneurs en ammoniaque, ou bien lorsqu'on veut opérer sur des solutions d'une concentration bien déterminée, il faut opérer en vases clos, tubes ou matras scellés. Dans ces conditions, on ne peut obtenir que de faibles quantités de produits.

Pour en obtenir des quantités plus considérables, j'ai trouvé très commode d'employer les bouteilles à fermeture hermétique, dites à *système*, qu'on trouve à bas prix dans le commerce, et qui servent à pasteuriser et à conserver la bière. A la vérité, sous la pression de l'ammoniaque, ces bouteilles font parfois explosion. Mais, à part la perte de la préparation, cet accident n'a pas de graves conséquences si l'on a soin de les placer au bain-marie dans une gaine de forte toile métallique, ce qui est toujours prudent.

Elles permettent de chauffer des volumes de 400^{cc} à 500^{cc}; celles de capacité plus grande ne présentent pas une résistance suffisante pour les teneurs un peu fortes en ammoniacque.

Les sels rouges cristallisés que donne l'action de l'ammoniacque et des solutions arséniques sur les sels de cobalt sont bien des sels cobalteux et non des sels de cobatamines. On peut tout d'abord remarquer que l'action de l'oxygène de l'air est très faible lorsqu'on opère en vase clos : celui-ci étant fermé dès que les réactifs sont introduits, l'oxygène disponible a pour volume environ le cinquième de la capacité laissée libre. Dans une expérience faite dans une bouteille de 500^{cc}, le volume de la solution étant de 400^{cc}, j'ai obtenu 13^{gr},048 de sel cristallisé. Le poids de l'oxygène disponible, environ 30^{mgr}, représente donc $\frac{23}{40000}$ de celui du produit. Le sel obtenu renfermant sensiblement 29,6 pour 100 de cobalt, le rapport atomique $\frac{O}{Co}$ aurait pour valeur 0,0287, soit un atome d'oxygène pour 35 environ de cobalt, ce qui paraît peu vraisemblable.

En second lieu, ainsi qu'on le verra dans la suite de ce Mémoire, dans les mêmes circonstances que ceux de cobalt, les sels de nickel donnent également des sels cristallisés et, à la différence de couleur près, paraissant identiques. Or, les solutions ammoniacales de nickel ne subissent pas d'oxydation à l'air : il est dès lors très probable que l'oxygène n'intervient pas dans la formation des sels de cobalt.

Pour l'établir directement, j'ai opéré dans un courant d'hydrogène. Dans une fiole conique placée sur un bain-marie et munie d'un bouchon en caoutchouc à trois trous portant les tubes d'arrivée et de sortie du gaz, ainsi qu'un entonnoir à brome, j'ai introduit successivement :

1^o Une solution de chlorure de cobalt renfermant 8^{gr} de sel cristallisé;

2° Une solution de chlorhydrate d'ammoniaque renfermant 24^{gr} de sel ;

3° 24^{cc} d'ammoniaque à 20 pour 100 ;

4° Une solution d'arséniate triammonique renfermant 1^{gr}, 684 d'arsenic.

L'arsenic et le cobalt se trouvaient ainsi dans le rapport As^2 à Co^3 . Les volumes étaient d'ailleurs réglés de façon que le volume total du mélange était de 400^{cc} ; l'ammoniaque y entraît par suite dans la proportion de 6 pour 100.

L'addition de l'arséniate a produit un précipité bleu violet très volumineux ; ce précipité s'est redissous partiellement sous l'influence de l'agitation produite par l'arrivée du gaz ; néanmoins la liqueur est restée trouble.

On a alors allumé le bain-marie : le tube abducteur de l'hydrogène a été en même temps relevé jusqu'au voisinage du niveau du liquide, de manière à ne pas troubler la cristallisation dans les couches inférieures.

Le précipité a d'abord augmenté sous l'influence de la chaleur ; il s'est rassemblé ensuite rapidement en virant au rouge ; au bout d'une heure de chauffe, le liquide était parfaitement clair, tandis qu'une poudre rouge cristalline occupait tout le fond de la fiole. Au bout de deux heures et demie, le bain-marie a été éteint et l'on a laissé refroidir dans le courant d'hydrogène.

On a ainsi obtenu un précipité identique de tous points à ceux déjà préparés et qui, après lavage et séchage dans un courant d'air, pesait 6^{gr}, 176.

Mais on pourrait objecter à cette expérience que l'hydrogène aurait contenu des traces d'air, ou que l'appareil aurait été incomplètement purgé. Pour lever tous les doutes, j'ai encore employé un procédé indiqué par M. G. Chesneau pour opérer les réactions à l'abri du contact de l'air, et qui consiste à recouvrir les solutions d'une couche d'huile lourde de pétrole (¹).

(¹) G. CHESNEAU, *Action du bioxyde d'azote sur les sels de protoxyde de chrome* (*Comptes rendus*, 10 juillet 1899).

Dans une fiole conique, j'ai préparé une solution contenant 15^{gr} de chlorure de cobalt cristallisé, 30^{gr} de chlorhydrate d'ammoniaque et 10^{cc} d'acide chlorhydrique. A cette solution, j'ai ajouté un volume d'arséniate triammonique correspondant à 3^{gr}, 170 d'arsenic. Le cobalt et l'arsenic étaient donc dans le rapport 3Co pour 2As. L'addition de l'arséniate a produit un précipité violacé très volumineux, qui s'est immédiatement redissous par l'agitation, et la liqueur acide, rose et limpide, a été amenée au volume de 487^{cc}. Elle a été alors portée à l'ébullition pour chasser toute trace d'air, et recouverte, encore chaude, d'une couche de 6^{cm} à 7^{cm} d'huile minérale, sous laquelle on l'a laissée refroidir.

Par un entonnoir à brome disposé à l'avance, et dont le tube rempli d'eau bouillie plongeait jusqu'au fond de la fiole, j'ai alors introduit dans la solution 23^{cc}, 1 d'ammoniaque à 20 pour 100; dans cette quantité, 10^{cc}, 6 correspondaient à la neutralisation des 10^{cc} d'acide chlorhydrique; il restait, par suite, 12^{cc}, 5 d'ammoniaque libre et le volume total était de 510^{cc}.

L'addition de l'ammoniaque a produit un énorme précipité bleu violet; le contenu de la fiole a été rendu aussi homogène que possible en la faisant tourner sur elle-même dans une position inclinée, puis on l'a placée au bain-marie.

Au bout de trois heures environ, le précipité déjà rassemblé, mais encore volumineux, avait pris une teinte rouge. Au bout d'une quinzaine d'heures, une poudre rouge occupait tout le fond de la fiole, mais on voyait encore quelques grumeaux d'aspect gélatineux, dus sans doute à une agitation insuffisante. Au bout de trente heures, la cristallisation était complète. La liqueur a été abandonnée au refroidissement, toujours sous la couche d'huile minérale.

Cette expérience a donné en définitive 12^{gr}, 100 d'un sel rouge parfaitement cristallisé.

Les sels obtenus dans les circonstances que je viens d'indiquer sont donc bien des sels cobalteux.

Ces sels sont insolubles dans l'eau. Examinés au microscope, ils se présentent soit en aiguilles souvent groupées en houppes, soit en tables rhomboïdales; ils agissent vivement sur la lumière polarisée; un grand nombre de cristaux isolés affectent la forme de lamelles rhombes parfaitement régulières, dont l'aspect est assez caractéristique; l'angle aigu est voisin de 60° ; la longueur des plus grands a été trouvée de 36 à 40 μ .

Les aiguilles s'éteignent dans l'angle aigu en faisant un angle d'environ 39° avec l'axe d'allongement. Pour les lamelles rhombes, les extinctions ne se font pas exactement suivant les diagonales. Ces cristaux appartiennent donc au système clinorhombique.

L'analyse montre qu'ils renferment, outre le cobalt et l'acide arsénique, de l'ammoniaque et de l'eau; ce sont donc des arséniates ammoniacaux de cobalt. Avant d'aller plus loin, j'indiquerai les méthodes analytiques suivies dans leur étude.

CHAPITRE II.

MÉTHODES ANALYTIQUES.

L'analyse de ces sels doit comprendre :

- 1° Le dosage de l'ammoniaque;
- 2° Le dosage de l'eau;
- 3° Le dosage de l'acide arsénique;
- 4° Le dosage du cobalt.

Il m'a été impossible de doser l'eau et l'ammoniaque sur une même prise d'essai. Toutes les tentatives que j'ai faites à cet égard sont restées infructueuses. Les dernières portions d'eau et d'ammoniaque ne se dégagent qu'au rouge sombre. En conduisant la calcination aussi lentement que possible, de manière à n'atteindre le rouge sombre qu'en trois ou quatre heures, par exemple, et con-

densant l'ammoniaque qui se dégage, on en trouve toujours, par rapport au poids de l'échantillon, 1,5 à 2 pour 100 de moins que par la méthode indiquée ci-dessous.

Il se produit sans doute un phénomène analogue à celui que présente la calcination de l'arséniate ammoniaco-magnésien, dans laquelle le départ de l'ammoniaque entraîne la réduction d'une partie de l'acide arsénique.

L'ammoniaque doit, par suite, être dosée sur une prise d'essai spéciale qui peut servir au dosage du cobalt et éventuellement de l'arsenic. Sur une seconde portion, on dose l'eau et l'ammoniaque ensemble : cette seconde portion peut servir au dosage du cobalt, mais difficilement à celui de l'acide arsénique. Il est préférable de déterminer ce dernier sur une troisième portion qui donne aussi le dosage du cobalt. Les analyses portaient toujours sur des échantillons finement broyés et maintenus à poids constant dans un dessiccateur.

Dosage de l'ammoniaque, du cobalt et de l'acide arsénique.

La prise d'essai était traitée par de l'acide chlorhydrique étendu de quatre volumes d'eau ; la dissolution se fait très facilement à froid. Cette solution était versée dans le ballon de l'appareil Schlœsing avec de l'eau récemment bouillie, et 60^{cc} à 80^{cc} de lessive de soude à 30 pour 100, également bouillie. L'ammoniaque était recueillie dans de l'acide chlorhydrique au quart, et dosée par transformation en chloroplatinate d'ammoniaque, calcination, et pesée du platine.

Dans d'autres cas, le condenseur recevait de l'acide sulfurique titré ; l'ammoniaque était alors déterminée par titrage de l'acide au moyen d'une solution d'ammoniaque avec l'hélianthine comme indicateur.

Le précipité restant dans le ballon sert au dosage du métal : la liqueur est étendue autant que possible, portée quelques minutes à l'ébullition, puis, après un long repos,

décantée sur un filtre. Le dépôt et les cendres du filtre sont repris à chaud par l'acide chlorhydrique concentré : la liqueur étendue d'eau est traitée pendant quatre heures par un courant d'hydrogène sulfuré, à la température du bain-marie, afin d'éliminer l'arsenic ; après filtration, la liqueur est traitée à l'ébullition par un peu d'acide azotique, afin de peroxyder le fer apporté par la solution de soude. Enfin on évapore avec un léger excès d'acide sulfurique et le cobalt est dosé par électrolyse de la solution rendue ammoniacale.

Le traitement par l'hydrogène sulfuré est nécessaire pour éliminer l'arsenic qui se déposerait partiellement avec le cobalt. Cet arsenic n'est pas éliminé en faisant à plusieurs reprises bouillir le précipité avec de l'eau : il est donc inutile de laver ce précipité, et, pour la même raison, la liqueur obtenue ne peut servir au dosage de l'arsenic.

Le dosage du cobalt en solution sulfurique ammoniacale, selon la méthode de Frésenius et Bergmann, est ici bien préférable à l'électrolyse en solution oxalique, de Classen, à cause des quantités de fer que renferment toujours les solutions de soude.

Pour doser l'arsenic, après élimination de l'ammoniaque, le contenu du ballon était additionné de sulfure de sodium : on chauffait pendant quelque temps, puis le sulfure de cobalt était séparé par filtration et dissous dans l'eau régale ; la solution était évaporée avec de l'acide sulfurique, et le métal dosé comme ci-dessus ⁽¹⁾.

Après la séparation du sulfure de cobalt, l'arsenic était précipité de la solution par l'acide chlorhydrique ; le sulfure d'arsenic était dissous par l'acide azotique fumant et

(1) La précipitation du cobalt à l'état de sulfure, ainsi effectuée dans un grand volume de liqueur très alcaline, donne toujours des résultats un peu plus faibles que ceux de la méthode précédente (environ 0,3 pour 100). Il en est de même de la précipitation par le brome.

l'arsenic finalement pesé à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien ⁽¹⁾.

Dosage de l'eau et de l'ammoniaque ensemble.

1° *Calcination simple.* — C'est la méthode suivie le plus souvent, à cause de la simplicité plus grande de la suite de l'analyse.

La matière finement broyée est pesée dans un creuset de porcelaine taré. La température est élevée très lentement au moyen d'un fourneau dit à *évaporation lente*. Le sel devient d'abord bleu indigo, en même temps que de l'ammoniaque et de l'eau se dégagent. On termine dans un moufle chauffé au rouge sombre, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même poids. La différence des deux pesées donne la somme de l'eau et de l'ammoniaque AzH^3 .

Cette opération, qui paraît très simple, est en réalité très délicate. On se trouve en effet entre deux écueils : un chauffage insuffisant laisse dans le sel de l'ammoniaque ; d'autre part, une température trop élevée ou un chauffage trop prolongé amènent un commencement de décomposition.

Cette décomposition se manifeste par un changement de nuance du sel, qui du bleu foncé vire au verdâtre, puis au rose sale. Elle se traduit dans la suite de l'analyse par une perte en arsenic. Le produit calciné, traité par l'acide chlorhydrique étendu, dégage un gaz qui m'a paru être de l'azote (?) : l'action de l'acide laisse en même temps un résidu noir qui se dissout par addition de quelques gouttes d'acide azotique ⁽²⁾.

(1) Cette méthode est préférable, car l'évaporation à sec permet de séparer un peu de silice provenant soit de la soude elle-même, soit de l'attaque du ballon.

(2) Pour éviter toute perte en arsenic, il vaut mieux dissoudre le précipité par de l'acide azotique concentré, dont on élève le point d'ébullition par une addition de nitrate de potasse.

L'arsenic et le cobalt peuvent alors être séparés comme il est indiqué plus bas.

2° *Calcination avec la magnésie.* — La magnésie, provenant de la calcination du nitrate, était finement broyée et calcinée à poids constant dans un creuset de porcelaine. On y faisait alors tomber le sel préalablement séché, et l'on mélangeait aussi intimement que possible avec un fil de platine. Le tout était alors chauffé progressivement jusqu'au rouge naissant, et pesé après refroidissement sous le dessiccateur.

3° Enfin dans quelques cas (sels ne contenant pas d'ammoniaque), j'ai calciné dans un courant d'air sec, le sel mélangé avec du carbonate de soude bien desséché; l'eau était alors absorbée dans des tubes à ponce sulfurique tarés.

Séparation de l'arsenic et du cobalt.

J'ai employé deux méthodes :

1° *Par l'hydrogène sulfuré.* — La solution fortement chlorhydrique, étendue à 500^{cc} à 600^{cc}, est maintenue au bain-marie bouillant et traitée pendant environ quatre heures par un courant d'hydrogène sulfuré. La fiole pleine de gaz sulfhydrique est alors bouchée et abandonnée pendant une nuit dans un endroit chaud. Dans ces conditions, la précipitation de l'arsenic est bien complète.

On filtre pour séparer le mélange de sulfure d'arsenic et de soufre et on le traite par l'ammoniaque étendue. J'ai essayé de précipiter le sulfure d'arsenic de la solution obtenue, pour doser l'arsenic à l'état de sulfure, après épuisement du précipité par le sulfure de carbone. Cette méthode, d'après Puller⁽¹⁾, donnerait de bons résultats. Ceux que j'ai obtenus n'ont pas été encourageants : malgré des digestions répétées avec le sulfure de carbone rectifié, on n'arrive pas à enlever la totalité du soufre, qui m'a paru se trouver en partie à l'état insoluble. J'ai, par

(1) PULLER, *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. X, p. 41; 1871.

suite, oxydé la solution ammoniacale par l'eau oxygénée, et précipité l'arsenic par le mélange magnésien.

La solution chlorhydrique contenant le cobalt est évaporée à sec avec un excès d'acide sulfurique : le cobalt est alors précipité électriquement.

2° *Par le mélange magnésien en présence d'acide tartrique.* — Le sel à analyser est dissous dans l'acide chlorhydrique au cinquième et la solution, occupant 50^{cc} à 60^{cc}, est additionnée de 2^{gr}, 5 à 3^{gr} d'acide tartrique cristallisé. On ajoute un excès d'ammoniaque; puis, après refroidissement, on précipite par le mélange magnésien. Après un repos de 24 heures, on filtre et on lave un peu avec de l'ammoniaque au quart. Le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur est additionnée d'un peu de mélange magnésien et d'un gramme d'acide tartrique, puis on précipite de nouveau par l'ammoniaque en prenant les précautions d'usage pour éviter la formation d'arséniate trimagnésien. On filtre au bout de 24 heures et on lave à fond avec de l'ammoniaque au quart.

Les liqueurs ammoniacales contenant le cobalt sont réunies et précipitées par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de cobalt est attaqué par l'eau régale, transformé en sulfate, et ce dernier est soumis à l'électrolyse.

Je crois devoir signaler la grande difficulté que j'ai éprouvée à obtenir par cette méthode de l'arséniate ammoniaco-magnésien parfaitement blanc : il a été fréquemment nécessaire d'effectuer une troisième précipitation.

Dosage de l'arsenic.

L'arsenic, en définitive, a toujours été dosé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Le sel, recueilli sur un filtre taré, était lavé avec de l'ammoniaque étendue de trois volumes d'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage, acidifiée par l'acide nitrique, ne précipitât plus le nitrate d'argent. Il était ensuite desséché à poids constant, dans une étuve à eau bouillante. On sait que, dans ces conditions, on obtient le composé. $\text{AsO}^4 \text{Mg Az H}^4 + \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$.

Cette dessiccation est très longue : dans mes expériences, elle a toujours exigé une vingtaine d'heures.

Puller, qui a étudié avec soin ce dosage, dessèche le précipité au bain d'air à la température de 100° (1). Frésenius indique une température de 102° ou 103° comme la plus favorable : au bain-marie, dit-il, il faut prolonger la dessiccation extrêmement longtemps ; entre 105° et 110° , la quantité d'eau est inférieure à celle de la formule (2).

J'ai tout d'abord employé une étuve de Gay-Lussac contenant de la paraffine et maintenue à la température de 100° par un régulateur de pression de Moitessier et un régulateur Schloësing. Dans ces conditions, j'ai trouvé que le sel diminuait de poids très lentement, mais d'une façon continue, de sorte que, même au bout d'un temps très long, le poids n'était pas constant ; en voici deux exemples :

Heures.	Numéros	
	1.	2.
	^{mgr}	^{mgr}
20.....	578,5	574,3
38.....	576,3	571,8
61.....	575,0	570,4
92.....	571,8	566,8
185.....	570,0	566,4

Avec une étuve à eau bouillante, où la température intérieure était environ 98° , je suis arrivé, au contraire, à des nombres constants.

On sait que l'arséniate ammoniaco-magnésien n'est pas tout à fait insoluble : son emploi comporte donc une correction. Puller indique pour la valeur de cette correction 1^{mgr} de sel (à 6 molécules d'eau) pour 16^{cc} de filtrat, ce qui correspond à 1^{mgr} de sel desséché pour 24^{cc} de la même liqueur ; Frésenius indique 1^{mgr} de sel sec pour 30^{cc} . Ces deux nombres ne sont pas très concordants ; en outre, la correction présente cette particularité

(1) PULLER, *loc. cit.*,

(2) FRÉSENIUS, *Analyse quantitative*, 6^e édition française, 1891, p. 311, en note.

d'être indépendante du volume du liquide de lavage. Cependant, si l'on précipite de l'acide arsénique par le mélange magnésien dans les conditions ordinaires, en recueillant séparément d'une part la liqueur mère et de l'autre le liquide ammoniacal de lavage, on trouve que tous deux renferment de petites quantités d'arsenic, et la comparaison des précipités de sulfure montre que ces quantités sont du même ordre. Le mode d'évaluation indiqué par Frésenius et par Puller ne semble donc pas à l'abri de toute critique.

J'ai pensé qu'il ne serait peut-être pas inutile d'étudier de nouveau cette question; j'ai fait dans ce but plusieurs séries d'expériences; j'en rapporterai ici quelques-unes.

Dans une première série, partant d'une certaine quantité d'arséniate ammoniaco-magnésien amené à poids constant, je l'ai dissous et reprécipité à plusieurs reprises; la dissolution était effectuée avec de l'acide chlorhydrique étendu de quatre volumes d'eau, chaud, et employé en quantité aussi faible que possible. Avant la précipitation par l'ammoniaque, j'ajoutais un peu de mélange magnésien; les volumes des filtrats et des liquides de lavage étaient chaque fois exactement notés. Les diminutions successives du poids du sel desséché étaient enfin comparées avec la correction indiquée par Frésenius.

Voici quelques résultats obtenus :

Poids			Volumes			Correction de Frésenius.
initial.	final.	Différence.	du filtrat.	du lavage.	total.	
mgr	mgr	mgr	cc	cc	cc	mgr
285,9	284,2	1,7	75	72	147	2,5
284,2	280,0	4,2	51	57	108	1,7
280,0	277,9	2,1	70	100	170	2,3
277,9	272,5	5,4	70	120	190	2,3
561,6	554,7	6,9	75	101	176	2,5
554,7	548,8	5,9	85	120	205	2,8
507,7	507,2	0,5	95	132	227	3,2
507,2	503,2	4,0	100	170	270	3,3
418,3	413,3	5,0	47	128	175	1,6

On voit que les résultats sont très irréguliers; l'examen du Tableau ne semble donc pas permettre de conclusions bien nettes. On peut toutefois remarquer que la correction est plus souvent trop faible, et que les nombres par défaut sont moins approchés que les nombres trop forts.

Dans une seconde série d'expériences, les filtrats et les liquides de lavage provenant d'une précipitation d'arséniate étaient recueillis séparément : leurs volumes étaient notés. Chacun d'eux, acidifié par l'acide chlorhydrique, était, suivant la méthode de Wöhler, traité par l'acide sulfureux. L'excès de cet acide étant chassé par l'ébullition, l'arsenic était précipité par l'hydrogène sulfuré. Après un repos suffisant, le sulfure d'arsenic était filtré, lavé et dissous dans l'ammoniaque très étendue. Enfin la solution ammoniacale était évaporée au bain-marie dans une capsule tarée : l'augmentation de poids donnait le sulfure d'arsenic.

J'ai ainsi obtenu les nombres suivants :

Arséniate pesé.	Filtrat.		Lavage.		As total.	Correction	
	Volume.	As ² S ³ .	Volume.	As ² S ³ .		en arséniate.	en As.
mgr	cc	mgr	cc	mgr	mgr	mgr	mgr
329,8	110	3,0	145	4,4	4,5	3,7	1,5
443,9	130	2,7	115	1,5	2,6	4,3	1,7
470,6	135	2,9	100	1,9	2,9	4,5	1,8

Dans une troisième série, les filtrats et les liquides de lavage ont été, comme ci-dessus, recueillis séparément : après addition d'acide chlorhydrique, ils ont été précipités par l'hydrogène sulfuré, sans réduction préalable par l'acide sulfureux. Le précipité obtenu a été repris par l'ammoniaque au dixième, et la solution ammoniacale évaporée dans une capsule tarée.

Le précipité donné dans ces conditions par l'hydrogène sulfuré est un mélange de trisulfure d'arsenic et de soufre. L'ammoniaque dissout le soufre en laissant la majeure partie du soufre, mais elle en dissout néanmoins une petite proportion; en calculant le poids de l'arsenic comme

si le précipité était du trisulfure pur, on a donc un chiffre trop élevé; les nombres obtenus sont, par suite, des limites supérieures pour les quantités d'arsenic restant dans les liqueurs.

Poids de l'arséniate.	Filtrat.		Lavage		Limite supérieure pour As.	Correction	
	Volume.	As ² S ³ .	Volume.	As ² S ³ .		en arséniate.	en As.
mgr	cc	mgr	cc	mgr	mgr	mgr	mgr
600,3	47	0,4	104	1,5	< 1,2	1,6	0,6
339,0	100	2,3	130	3,0	3,2	3,3	1,3
333,5	105	2,2	130	2,2	2,6	3,5	1,4
338,9	110	4,5	140	2,1	4,0	3,7	1,5
339,8	120	0,9	150	2,1	1,8	4,0	1,6
307,6	130	1,8	130	1,7	2,1	4,3	1,7
357,2	135	2,5	150	2,5	3,0	4,5	1,8

Les deux derniers tableaux montrent que les quantités d'arsenic restées en solution et celles enlevées par le liquide de lavage sont bien réellement de même ordre; il est donc logique de faire intervenir le volume de ce dernier dans le calcul de la correction.

L'irrégularité des nombres obtenus indique que, pour obtenir une correction exacte, le volume des liqueurs ne serait pas le seul facteur à considérer. Puller a d'ailleurs fait ressortir l'influence des sels ammoniacaux, qui, notamment le chlorhydrate, augmentent la solubilité de l'arséniate ammoniac-magnésien.

Mais, dans la pratique, le volume des solutions est la seule donnée qui soit directement et facilement accessible; il est à peu près impossible d'adopter une autre base de calcul : on est donc obligé de s'en contenter.

De l'ensemble des expériences je crois pouvoir conclure que la correction indiquée par Frésenius est trop faible; une correction sans erreur systématique me semble devoir donner en nombre égal des résultats trop forts et trop faibles avec, de part et d'autre, des écarts correspondants. On satisfait à peu près à cette condition en basant la correction sur le volume total du filtrat et du liquide de lavage, et en augmentant le poids de l'arséniate desséché

de 1^{me} par 50^{cc} de ce volume. C'est cette correction que j'ai appliquée au cours du présent travail.

Dosage du cobalt.

Le cobalt a toujours été dosé par électrolyse de la solution sulfurique ammoniacale. Le sulfate de cobalt, provenant de l'évaporation avec de l'acide sulfurique de la solution du métal, est repris par l'eau et versé dans le creuset de l'appareil de M. Riche, creuset dont la capacité utile est d'environ 150^{cc}; on ajoute, pour ce volume, 5^{gr} de sulfate d'ammoniaque et 20^{cc} d'ammoniaque à 20 pour 100.

La source consiste en deux accumulateurs couplés en tension. On commence l'électrolyse avec une intensité de 0^{amp}, 5 à 0^{amp}, 7, soit 10 à 14 milliampères par centimètre carré pour la densité moyenne du courant sur la partie utile de la cathode; cette intensité est maintenue jusqu'à ce que le liquide soit à peu près décoloré, ce qui demande deux heures et demie à trois heures.

On porte alors l'intensité à 1 ampère, soit 20 milliampères par centimètre carré de cathode, et on la maintient pendant une heure environ; généralement, pour des dépôts d'environ 250^{me}, tout le cobalt est alors déposé.

Néanmoins, après avoir lavé une dernière fois les verres de montre et le bord du creuset, il est bon de porter l'intensité à 1^{amp}, 5 et de la maintenir pendant trente minutes.

On reconnaît que tout le métal est précipité à l'absence de dépôt sur la portion de la cathode nouvellement immergée. Celle-ci est alors enlevée, lavée à fond à l'eau, puis à l'alcool et séchée à 100°.

Dans ces conditions, on obtient de très bons dépôts de cobalt, parfaitement réguliers et bien adhérents.

Ce sont là les méthodes que j'ai employées pour établir la composition des sels obtenus : j'en ai essayé un certain

nombre d'autres, qui n'ont point réussi entre mes mains et que je crois inutile d'indiquer ici. Je citerai seulement deux tentatives faites en vue de réaliser la séparation du cobalt et de l'arsenic, et qui, malgré leur insuccès, ont cependant donné un résultat présentant quelque intérêt.

J'ai essayé la séparation du cobalt et de l'arsenic par l'électrolyse de la solution sulfurique ammoniacale : le cobalt se dépose intégralement, mais le dépôt contient une petite quantité d'arsenic qu'il est facile de mettre en évidence après dissolution dans l'acide azotique. J'ai observé que l'acide arsénique était réduit directement à l'état d'arsenic sans passer par l'acide arsénieux : même après une électrolyse très prolongée, je n'ai pu trouver ce dernier dans la liqueur. La réduction de l'acide arsénique semble d'ailleurs cesser dès que le métal est entièrement déposé.

On peut également séparer l'arsenic du cobalt par distillation de la solution chlorhydrique en présence d'un réducteur ; mais les réducteurs ordinairement employés, sels ferreux ou chlorure cuivreux, présentent l'inconvénient de compliquer l'analyse ultérieure ; le sel ferreux serait le moins gênant, le cobalt pouvant être déposé électriquement en présence d'un grand excès d'hydrate ferrique, ainsi que je l'ai démontré ⁽¹⁾. J'ai essayé l'emploi comme réducteur de l'hyposulfite de soude, proposé par M. C.-W. Thomson ⁽²⁾, et qui aurait, d'après ce chimiste, l'avantage de ne laisser comme résidu que du soufre, facile à séparer par filtration. En opérant par cette méthode, je n'ai pu obtenir la distillation totale de l'arsenic ; le résidu restant dans la cornue était un mélange de soufre et de sulfure d'arsenic, ce qui est d'ailleurs conforme aux indications de Rose ⁽³⁾. J'estime, par suite, que ce pro-

⁽¹⁾ O. DUCRU, *Comptes rendus*, 1897.

⁽²⁾ C.-W. THOMPSON, *Chemical Industry*, 1896. *Moniteur Quesneville*, t. XLIX, p. 301; 1897.

⁽³⁾ ROSE, *Analyse quantitative*, p. 534.

cédé, qui serait très commode, ne peut être employé, tout au moins quand on a à séparer des proportions considérables d'arsenic.

CHAPITRE III.

ÉTUDE DES ARSÉNIATES AMMONIACAUX DE COBALT.

Les cristaux obtenus dans les diverses préparations ne présentent aucune particularité permettant de les différencier : on rencontre toujours les mêmes formes, appartenant au même système cristallin ; il semblerait donc que l'on ait affaire à un composé unique. Il n'en est rien cependant ; si l'on dose l'ammoniaque dans les produits obtenus, on trouve des chiffres très différents, et en faisant varier les conditions des expériences, on peut obtenir toutes les teneurs intermédiaires entre 0 et 8,6 pour 100 environ.

En revanche, quelle que soit la teneur en ammoniaque, la proportion de cobalt est toujours la même : les nombres obtenus s'écartent peu de 29,60 pour 100, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

Az H ³ pour 100.	Co pour 100.	Az H ³ pour 100.	Co pour 100.
2,19	29,78	5,70	29,67
2,91	29,53	6,46	29,47
3,43	29,72	8,24	29,88
4,88	29,69	8,62	29,32

Ces sels ont généralement été obtenus en faisant agir la solution arsénique sur le chlorure de cobalt additionné de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque : leur teneur en ammoniaque pourrait donc dépendre de la concentration en ammoniaque libre, ou de celle en chlorhydrate d'ammoniaque.

La concentration en chlorhydrate d'ammoniaque n'influe pas sur la teneur en ammoniaque des sels produits. J'ai fait, pour l'établir, les deux expériences suivantes :

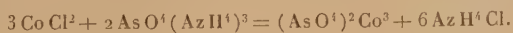
Expérience I. — J'ai préparé une solution contenant 4^{gr} de chlorure cristallisé, 2^{cc} d'acide chlorhydrique et 20^{gr} de chlorhydrate d'ammoniaque : j'y ai ajouté une solution d'arséniate triammonique représentant 842^{mg} d'arsenic ; il s'est produit un volumineux précipité bleu qui s'est redissous par l'agitation, et la liqueur rose, acide et limpide, a été amenée au volume de 194^{cc} ; elle a été alors versée dans une bouteille à bière d'une contenance de 250^{cc} et additionnée de 6^{cc}, 1 d'ammoniaque à 20 pour 100. La bouteille a été immédiatement fermée et, après agitation énergique, mise au bain-marie.

L'arsenic et le cobalt sont dans le rapport As^2Co^3 ; d'autre part, les 6^{cc}, 1 d'ammoniaque employés se décomposent de la façon suivante : 2^{cc}, 1 neutralisent exactement les 2^{cc} d'acide chlorhydrique en donnant 1^{gr}, 25 de chlorhydrate d'ammoniaque ; 4^{cc} sont de l'ammoniaque libre, en sorte que la solution en expérience contient, en AzH^4Cl , 20^{gr} + 1^{gr}, 25 + 1^{gr}, 8 (1) = 23^{gr}, 05 pour 200^{cc} ; en ammoniaque libre, 4^{cc} pour 200^{cc}. En rapportant les volumes à 1000^{cc}, les concentrations sont donc : en AzH^4Cl , 115^{gr} par litre ; en ammoniaque libre, 20^{cc} par litre.

Cette concentration de 20^{cc} a été choisie à dessein ; dans son voisinage, ainsi qu'on le verra plus loin, la teneur en ammoniaque des sels est susceptible de varier rapidement.

La bouteille, dans laquelle un volumineux précipité s'était formé, a été maintenue au bain-marie bouillant pendant trente-deux heures ; au bout de ce temps, on l'a laissée refroidir ; elle contenait un sel rose cristallisé qui a été séparé par décantation, lavé à fond à l'eau froide, puis séché. La teneur en AzH^3 de ce sel a été trouvée de 3.38 pour 100.

(1) Ces 1^{gr}, 8 proviennent de la double décomposition entre le chlorure de cobalt et l'arséniate triammonique suivant l'équation



Expérience II. — Elle a été faite exactement dans les mêmes conditions que l'expérience I, avec cette seule différence que la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque ajoutée était de 5^{gr} seulement au lieu de 20^{gr}. La liqueur contenait donc en AzH^4Cl , 5^{gr} + 1^{gr}, 25 + 1^{gr}, 8 = 8^{gr}, 05 pour 200^{cc}, et les concentrations étaient : en AzH^4Cl , 40^{gr} par litre; en ammoniaque libre, 20^{cc} par litre.

La concentration en ammoniaque libre était donc exactement la même, et celle en chlorhydrate d'ammoniaque à peu près trois fois plus faible.

Cette expérience a donné, comme la première, un sel rose cristallisé, de tous points semblable au premier, et dont la teneur en AzH^3 a été trouvée également de 3,38 pour 100.

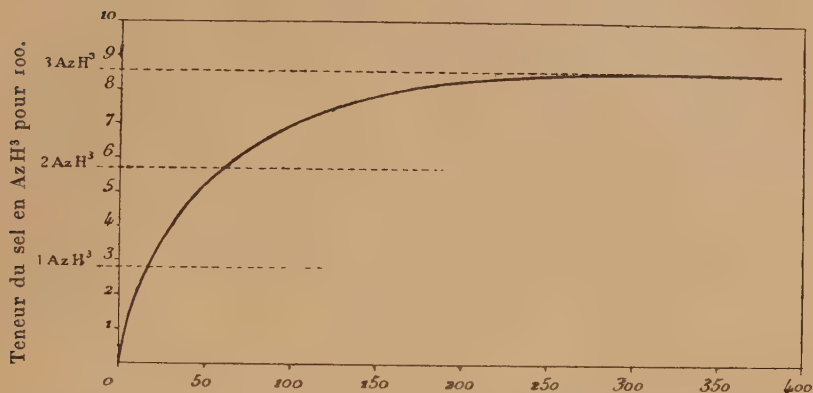
La concentration en chlorhydrate d'ammoniaque, qui, ainsi qu'on l'a vu dans le Chapitre I, est importante au point de vue de la facilité de production des sels, n'influe donc pas sur leur composition. C'est la concentration de la solution en ammoniaque libre qui la détermine seule.

En exprimant cette concentration en centimètres cubes d'ammoniaque ordinaire à 20 pour 100 ($D_{15} = 0,921$), par litre de solution, j'ai obtenu les nombres suivants :

Concentration en ammoniaque libre.	Teneur en AzH^3 des sels produits.	Concentration en ammoniaque libre.	Teneur en AzH^3 des sels produits.
0,0	0,0	60,0	5,70
12,5	2,42	75,0	6,48
15,0	2,91	110,0	6,80
17,0	3,10	180,0	8,10
20,0	3,38	300,0	8,24
50,0	5,11	350,0	8,67

En prenant pour abscisses les concentrations en ammoniaque libre, et pour ordonnées les teneurs en AzH^3 des sels produits, les points ainsi déterminés dessinent une

courbe parfaitement régulière que représente la figure ci-dessous.



Concentration des solutions en ammoniaque libre, exprimée en centimètres cubes d'ammoniaque de $D = 0,921$, par litre de liquide.

Cette courbe ne m'a paru présenter aucun point anguleux. On voit que les ordonnées croissent assez rapidement jusqu'à la concentration de 60^{cc} environ ; au delà elles augmentent de plus en plus lentement et la courbe paraît se confondre avec une parallèle à l'axe des abscisses à partir de 350^{cc} environ : la composition du sel devient alors indépendante de la concentration.

Il est facile de passer des concentrations arbitraires, portées en abscisses, au nombre de grammes d' AzH^3 par litre de liqueur. La Table de Lunge indique, en effet, que l'ammoniaque de densité 0,921, dont j'ai fait usage, contient 197^{mgr},4 d' AzH^3 par centimètre cube : la concentration de 350^{cc} correspond par suite à 69^{gr},2 d' AzH^3 par litre.

Ainsi que je l'ai indiqué, par une élévation progressive de température, tous les sels primitivement roses ou rouges deviennent bleus en perdant de l'eau et de l'ammoniaque. Par calcination ménagée au rouge sombre, on arrive à expulser complètement l'eau et l'ammoniaque. Dans ces

conditions, que la calcination soit faite sur les sels seuls, ou sur leur mélange avec la magnésie, ils subissent une perte de poids qui est la même dans les deux cas et la même pour tous : le poids du sel calciné représente toujours, à très peu près, 76 pour 100 du sel primitif. La somme de l'eau et de l'ammoniaque est donc constante pour tous les sels, et très voisine de 24 pour 100. Enfin, pour tous, le résidu de la calcination présente la composition de l'arséniate tricobalteux.

Les Tableaux ci-dessous indiquent, pour diverses teneurs en ammoniaque, le pour cent de résidu laissé par la calcination et la composition de ce résidu.

Teneur du sel en AzH^3 .	Poids pour 100 du résidu calciné.	Teneur du sel en AzH^3 .	Poids pour 100 du résidu calciné.
0,0	75,99	5,64	76,05
2,42	75,85	5,73	76,21
2,91	76,28	8,24	75,88
3,43	75,96	8,62	76,02
4,86	75,41		

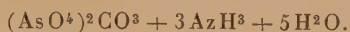
Composition du résidu de la calcination.

Teneur en AzH^3 du sel primitif....	0,0	2,91	4,86	5,64
As O^4	60,83	60,93	60,95	60,02
Co.....	38,63	38,91	39,24	38,80
	99,46	99,84	100,19	98,82
				Théorie pour (As O^4) ² Co ³ .
Teneur en AzH^3 du sel primitif....	5,73	8,24	8,62	—
As O^4	61,14	61,12	61,21	61,10
Co.....	38,02	38,09	38,68	38,90
	99,16	99,21	99,89	100,00

De la combinaison de ces deux résultats, il résulte que tous les sels, quelle que soit leur teneur en ammoniaque, doivent avoir la même teneur en acide arsénique et en

cobalt, soit 46,50 pour 100 en AsO^4 et 29,60 en Co environ; les analyses faites sur les sels eux-mêmes vérifient cette conclusion.

Si l'on considère en particulier le sel dont la teneur en ammoniacque est la plus élevée, et qui s'obtient dans les liqueurs contenant au moins 35 pour 100 d'ammoniacque à 20 pour 100 libre, on trouve qu'il répond à la formule



	Trouvé.		Théorie.
AsO ⁴	46,20	46,72	46,64
Co.....	29,28	29,55	29,70
AzH ³ ...	8,62	8,60	8,56
H ² O....	15,69	15,13 p. dif.	15,10
	99,79	100,00	100,00

Ce sel doit perdre par calcination $15,10 + 8,56 = 23,66$ pour 100 de son poids.

D'autre part, ainsi que je l'ai fait remarquer dans le premier Chapitre, en traitant au bain-marie, par l'arséniate triammonique, une solution de chlorure de cobalt additionnée ou non de chlorhydrate d'ammoniacque, mais ne contenant pas d'ammoniacque libre, on obtient un précipité rose pâle, très volumineux, cotonneux en quelque sorte. L'examen microscopique le montre entièrement formé d'aiguilles très fines enchevêtrées, souvent groupées en houppes. Ce sel ne contient pas d'ammoniacque et sa composition, exprimée par la formule



est celle d'un arséniate naturel, l'*érythrine*.

	Trouvé.		Théorie.
AsO ⁴ ...	46,94	46,44	46,40
Co.....	29,56	29,49	29,55
H ² O....	23,44	24,01	24,05
	99,94	99,94	100,00

Le sel triammonique diffère donc de l'érythrine, ainsi obtenue dans des conditions tout à fait analogues, en ce que $3\text{H}^2\text{O}$ sont remplacés par 3AzH^3 . Comme AzH^3 pèse 17 et H^2O pèse 18, ce remplacement n'altère que très peu la composition centésimale, en ce qui concerne le cobalt et l'arsenic.

Sel triammonique.				Érythrine.			
$2\text{AsO}^4 \dots$	278	46,64		$2\text{AsO}^4 \dots$	278	46,40	
$3\text{Co} \dots \dots$	177	29,70		$3\text{Co} \dots \dots$	177	29,55	
$3\text{AzH}^3 \dots$	51	8,56		$8\text{H}^2\text{O} \dots$	144	24,05	
$5\text{H}^2\text{O} \dots$	90	15,10					
	596	100,00			599	100,00	

Tous les autres sels obtenus viennent se classer entre ces deux extrêmes, de sorte que l'on peut les représenter par la même formule générale

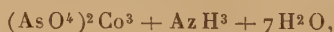


x étant compris entre 0 et 3. Pour $x = 0$, l'on a l'érythrine, pour $x = 3$, le sel triammonique. Les cinq autres molécules d'eau ne paraissent pas remplaçables par l'ammoniaque, au moins dans les conditions de mes expériences : l'allure de la courbe des teneurs en ammoniaque montre qu'il en est bien ainsi.

Tous les produits cristallisés ainsi obtenus dérivent donc de l'érythrine, l'ammoniaque remplaçant l'eau dite *de cristallisation*.

Mais entre l'érythrine et le sel triammonique peuvent exister deux intermédiaires, savoir :

1° Un sel monoammonique

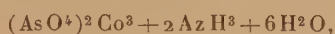


dont la teneur en AzH^3 est de 2,84 pour 100. On obtient, en effet, un corps cristallisé présentant cette composition, lorsque la liqueur mère contient à l'état libre 15^{cc} par

litre d'ammoniaque à 20 pour 100.

	Trouvé.		Calculé.
As O ⁴	46,66	46,68	46,69
Co.....	29,53	29,42	29,60
Az H ³	2,91	2,90	2,84
H ² O p. diff....	20,80	21,00	21,07
	100,00	100,00	100,00

2° Un sel diammonique



dont la teneur en Az H³ est de 5,69 pour 100; le précipité cristallisé correspond à cette formule, lorsque la solution contient à l'état libre 60^{cc} par litre d'ammoniaque à 20 pour 100.

	Trouvé.		Calculé.
As O ⁴	46,18	46,27	46,57
Co.....	29,31	29,25	29,65
Az H ³	5,73	5,78	5,69
H ² O p. diff....	18,78	18,70	18,09
	100,00	100,00	100,00

L'érythrine et le sel triammonique sont des produits bien définis. Mais, dans toute l'échelle, les produits cristallisés présentent le même aspect sous le microscope, et leurs propriétés sont d'ailleurs exactement les mêmes. Ils sont insolubles dans l'eau et dans les solutions ammoniacales faibles; la présence des sels ammoniacaux n'augmente pas la solubilité. Les solutions ammoniacales concentrées paraissent en dissoudre une petite quantité, mais la présence de l'air, qu'il est difficile d'éviter complètement, trouble le phénomène par suite de la formation de cobaltamines.

Ils se dissolvent facilement dans les acides minéraux, même très étendus; ils peuvent être reprécipités de ces

solutions par l'action de l'ammoniaque, mais la teneur en ammoniaque du sel précipité n'est plus forcément celle du sel primitif : elle dépend de la concentration en ammoniaque libre de la nouvelle liqueur.

Divers essais de séparation par dissolution fractionnée ne m'ont donné aucun résultat, et, à part la teneur en ammoniaque, aucune réaction ne m'a permis de les différencier.

On doit donc se demander si les deux sels intermédiaires ont bien une existence réelle : en d'autres termes, les produits dont la teneur en AzH^3 est inférieure à 8,56 pour 100 sont-ils des mélanges seulement d'érythrine et de sel triammonique ou des mélanges contenant les sels intermédiaires?

J'ai cherché à résoudre ce problème en étudiant avec soin l'action de la chaleur sur des produits présentant la composition des quatre sels indiqués ci-dessus. Mais avant de décrire ces expériences, je donnerai quelques indications qui s'appliquent à toute la série obtenue.

À la température ordinaire, ces sels ne paraissent éprouver aucune décomposition appréciable; préparés depuis dix-huit mois et contenus dans des flacons imparfaitement bouchés, ils ont conservé intacts leur brillant et leurs formes cristallines; cependant, un papier de tournesol humide placé dans un flacon bleuit au bout d'un temps plus ou moins long. Il y a donc, même à la température ordinaire, un commencement de décomposition avec perte d'ammoniaque. Cette perte est d'ailleurs excessivement lente. Si l'on maintient ces sels dans le vide, sur l'acide sulfurique, on arrive facilement à un poids constant, soit qu'on opère sur les cristaux très petits qu'on obtient dans les préparations, soit sur les mêmes produits broyés très finement.

Pour avoir une idée de la perte subie dans ces conditions, j'ai maintenu pendant quatre mois dans le vide de la pompe

à mercure, sur de la ponce sulfurique, un échantillon broyé très finement; avant l'expérience, le titre en ammoniacque était de 6,50 pour 100; au bout des quatre mois, il était encore de 6,18 pour 100. La perte en ammoniacque était donc seulement d'environ 3 millièmes.

Si l'on part des sels en cristaux, et qu'après les avoir desséchés à poids constant, dans un dessiccateur à acide sulfurique par exemple, on les porte dans une étuve maintenue à 100°, ou même à une température un peu supérieure, telle que 105°, ils perdent quelques millièmes de leur poids, généralement 3 ou 4, mais ensuite ce poids reste constant.

Il n'en est plus de même s'ils ont été broyés très finement : on observe alors une perte de poids un peu plus forte. Cette perte de poids devient rapidement très lente, 2 ou 3 dix-millièmes en vingt-quatre heures, par exemple, mais elle semble subsister en quelque sorte indéfiniment, et, même au bout d'un temps très long, on n'arrive pas à un poids réellement constant.

Pour me rendre compte du changement de composition entraîné par cette perte, j'ai maintenu à 100° pendant 135 heures un sel dont la teneur en ammoniacque était de 5,65 pour 100, correspondant par suite à la formule $(\text{AsO}^4)^2 \text{Co}^3 + 2 \text{AzH}^3 + 6 \text{H}^2\text{O}$. Il a perdu dans cette expérience 1,4 pour 100 de son poids : la perte en ammoniacque correspondait d'ailleurs à la moitié seulement de ce chiffre. Le chauffage à 100°, prolongé pendant 135 heures, lui a donc fait perdre seulement 7 millièmes d'eau et 7 millièmes d'ammoniacque, et l'on peut remarquer que l'eau et l'ammoniacque ainsi perdues sont en proportions équimoléculaires.

Il semble probable que, dans le cas des sels en cristaux, la couche superficielle, une fois altérée, forme une sorte de gaine imperméable qui protège le reste de la masse. A des températures inférieures à 100°, et en particulier à

65°, j'ai pu constater également un très faible dégagement d'eau et d'ammoniaque.

Ces sels cristallisés apparaissent donc comme des composés dissociables, et leur vitesse de décomposition aux températures de 100° et au-dessous est extrêmement faible.

L'action des températures supérieures à 100° a été étudiée sur des produits présentant la composition des quatre sels dont l'existence est possible (1). Ces expériences étaient conduites de la façon suivante : Les sels finement broyés étaient placés dans des nacelles de porcelaine tarées, et maintenus à poids constant dans un dessiccateur : ces nacelles étaient alors introduites dans un tube de verre placé dans un bain d'huile, et dans lequel on faisait passer un courant d'air très lent. Cet air était privé d'ammoniaque par barbotage dans de l'acide sulfurique étendu et desséché sur la ponce sulfurique : au sortir du tube, terminé par une partie effilée, l'air passait dans un tube de Will contenant de l'acide sulfurique titré.

Le bain d'huile était muni d'un thermomètre et d'un régulateur de température : il pouvait recevoir deux tubes, de sorte que les expériences étaient faites par couples de deux, sur deux sels différents, exactement dans les mêmes conditions.

Après un certain temps de chauffage, on laissait refroidir l'appareil en maintenant le courant d'air : la perte de poids des nacelles donnait la somme de l'eau et de l'ammoniaque dégagées ; le titrage de l'acide sulfurique du tube de Will donnait l'ammoniaque : la différence représentait l'eau perdue.

Dans une première série d'expériences, la température du bain était élevée très lentement : on notait les tempé-

(1) Ces sels avaient été préparés en partant du chlorure de cobalt, en présence de chlorhydrate d'ammoniaque.

ratures du départ de l'eau, en observant les condensations qui se produisaient dans la portion du tube en dehors du bain d'huile, portion protégée par des écrans.

Lorsqu'un départ d'eau venait à se produire ⁽¹⁾, la température était maintenue un peu au-dessus : la rosée ayant complètement disparu, on attendait encore environ une heure, puis on laissait le thermomètre monter lentement de nouveau.

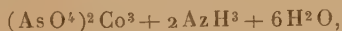
Dans une seconde série, le bain était maintenu à une température fixe à quelques degrés au-dessus des points de départ d'eau les plus importants : on recommençait les chauffages à la même température jusqu'à ce que le poids des nacelles fût devenu rigoureusement constant. On avait, comme il a été dit plus haut, l'eau et l'ammoniaque perdues.

Ces expériences ont présenté certaines difficultés que je crois utile de signaler au fur et à mesure; voici la première :

Pour tous les produits, l'expulsion de l'ammoniaque n'est complète qu'au rouge sombre; celle qui se dégage au-dessous de 200° environ est intégralement condensée dans le tube de Will, et peut être déterminée par titrage; mais, à partir de cette température, une portion seulement est arrêtée par le tube : le reste est sans doute brûlé et se dégage à l'état d'eau et d'azote.

J'ai vérifié qu'à la température de 165° l'ammoniaque se dégage bien en AzH^3 et peut être recueillie : voici le détail d'une des expériences :

Le sel employé, correspondant à



titrait, après dessiccation sur la potasse fondue, 5,64

(1) L'importance relative des pertes d'eau peut, dans certains cas, être assez facilement appréciée à vue; elle a été, dans les résultats rapportés plus loin, distinguée par les expressions *forte* ou *faible*.

pour 100 en AzH^3 : la prise d'essai était de $763^{\text{mgr}},1$ et contenait donc $43^{\text{mgr}},0$ d' AzH^3 .

Un chauffage de vingt heures à la température de 165° a donné :

Perte de poids du sel.....	$165^{\text{mgr}},6$, soit $21,70$ pour 100
AzH^3 condensé.....	$26^{\text{mgr}},6$, soit $3,49$ pour 100

D'autre part, le dosage de l'ammoniaque dans le sel après chauffage a donné $\text{AzH}^3 = 15^{\text{mgr}},6$.

La somme $26^{\text{mgr}},6 + 15^{\text{mgr}},6 = 42^{\text{mgr}},2$ représente à $0^{\text{mgr}},8$ près l'ammoniaque primitivement contenue dans le sel.

On peut remarquer en outre que l'eau perdue dans l'expérience est $165^{\text{mgr}},6 - 26^{\text{mgr}},6 = 139^{\text{mgr}},0$, soit $18,20$ pour 100 du sel ; cette quantité représente la totalité de l'eau contenue ; en se reportant en effet à la formule calculée plus haut, on voit que les 6 molécules correspondent à $18,09$ pour 100 ; le sel perd donc ses 6 molécules d'eau à la température de 165° . Dans les mêmes conditions, la quantité d'ammoniaque perdue correspond à $1^{\text{mol}},22$.

La méthode que j'ai suivie pour comparer l'action d'une même température sur les différents sels est donc bien applicable jusqu'à 165° . Les expériences sont d'ailleurs pénibles, à cause de leur longueur : on est fréquemment obligé de chauffer à température fixe pendant plus de quarante heures pour arriver à des poids constants. Je ne donnerai pas le détail, qui serait sans intérêt ; je me contenterai d'indiquer les résultats trouvés :

1° Sel à $8\text{H}^2\text{O}$: pertes d'eau à 115° (faible), 140° , 147° (forte), enfin 227° environ.

2° Sel à $\text{AzH}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$: pertes d'eau à 115° (faible), 140° , 147° (forte), enfin 227° environ.

3° Sel à $2\text{AzH}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$: pertes à 118° (faible), 140° , 147° (forte).

4° Sel à $3\text{AzH}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$: pertes à 118° (faible) et 147° (forte).

Tous les sels présentent donc une perte faible à 115°-118° et une forte à 147°; j'ai cherché par des chauffages effectués un peu au-dessus, à 122° et 155°, à déterminer les quantités d'eau ainsi perdues. Les résultats obtenus à 155°, dont on trouvera plus loin le détail, sont parfaitement nets et ne donnent lieu à aucune ambiguïté. Il n'en est pas de même pour certains de ceux obtenus à 122°. Si l'on opère comme je l'ai indiqué pour la première série d'expériences, en maintenant cette température un temps relativement court, on trouve que les pertes à 115°-118° correspondent à peu près, pour les sels 1° et 2°, à 1 molécule et demie d'eau. Celle perdue à 140°-147° est de 4 ou 5 molécules; elles concordent donc bien avec ce que donne l'observation à vue. Mais si, comme dans la deuxième série, on s'astreint à arriver à un poids parfaitement constant, on trouve que la plus grande partie de l'eau qui donne lieu aux pertes de 140° et 147°, part déjà à 122°; à cette température ce départ est très lent, puisqu'il n'est complet qu'en une quarantaine d'heures. Dans ces conditions, la perte à 147° peut se réduire à une demi-molécule, et l'on n'observe plus de condensations d'eau sur les tubes. Le phénomène m'a paru beaucoup plus accentué pour les deux premiers sels que pour les autres.

Il semble donc que certaines des molécules d'eau, qui partent brusquement à 140° ou 147° (1), possèdent déjà à 122° une certaine tension et se séparent très lentement à cette température. Le même phénomène se produit d'ailleurs à 100° et aux températures inférieures pour les molécules d'eau partant à 122°. Sous la réserve de ces observations, voici les résultats obtenus :

1° *Sel à 8H²O*. — Il perd 1 molécule et demie d'eau

(1) Les pertes d'eau de 140° et 147° ont pu être nettement distinguées en quelque sorte qualitativement; mais la difficulté de maintenir des journées entières la température aux environs de 145° sans atteindre 147° m'a semblé devoir rendre illusoirs les mesures quantitatives, avec les appareils dont je pouvais disposer.

à 115° en devenant bleu; une seconde perte se produit à 140°, une autre à 147°; la quantité d'eau perdue à ces deux températures est de 4 molécules. Sur ces 4 molécules, 3 et demie peuvent être chassées par un chauffage prolongé à 122°.

A 225°, perte de 1 molécule et demie; à 300° environ, il y a encore perte d'une demi-molécule; le reste de l'eau, une demi-molécule environ, ne part qu'au rouge sombre.

2° *Sel à $\text{AzH}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$* . — Il devient bleu vers 115° en perdant 1 molécule et demie d'eau; dans les mêmes conditions, la perte d'ammoniaque est très faible et correspond à peine à un dixième de molécule.

A 140° et 147°, nouvelles pertes d'eau dont l'ensemble correspond à 5 molécules; pour l'ammoniaque, la perte correspond à peu près à 4 dixièmes de molécule; sur ces quantités, 4 molécules et demie d'eau et environ un tiers de molécule d'ammoniaque peuvent être chassées par un chauffage prolongé à 122°.

La dernière demi-molécule d'eau est chassée à 225°, et il y a également à cette température perte d'ammoniaque, mais une partie seulement se dégage en AzH^3 .

L'ammoniaque n'est complètement chassée qu'au rouge sombre.

3° *Sel à $2\text{AzH}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$* . — Le premier départ d'eau a lieu à 118°; le sel devient bleu; un peu au-dessus de ce point, il perd une molécule d'eau et une molécule d'ammoniaque.

On observe de nouvelles pertes d'eau à 140° et à 147°; l'ensemble de ces pertes correspond à 5 molécules, de sorte que, par un chauffage suffisant au-dessus de ces points, le sel est complètement déshydraté: il perd en même temps un quart à une demi-molécule d'ammoniaque.

La dernière demi-molécule n'est chassée qu'au rouge sombre.

4° *Sel à $3\text{AzH}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$* . — Le sel devient bleu vers 118°; il perd en même temps de l'eau et de l'ammo-

niaque; un peu au-dessus de cette température, la perte d'eau correspond à 3 molécules, celle de l'ammoniaque à 1 molécule et demie.

Vers 147° , nouvelle perte d'eau correspondant à 1 molécule et demie; celle de l'ammoniaque est beaucoup plus faible et ne correspond qu'à environ un quart de molécule. Après le chauffage un peu au-dessus de 147° , le sel n'est pas, comme le précédent, complètement déshydraté: il contient encore une demi-molécule d'eau: il me semble probable que cette eau doit, comme pour les deux premiers, partir à 225° , mais je ne suis pas arrivé à l'établir avec certitude.

L'ammoniaque reste en dernier lieu et, comme pour les autres sels, elle n'est complètement chassée qu'au rouge sombre.

Ces différents résultats montrent déjà l'existence de quatre sels distincts; pour les résumer en quelque sorte et les mettre sous une forme plus claire, je comparerai les quatre sels après chauffage à poids constant à la température de 155° . J'ai choisi cette température de 155° , parce qu'elle est un peu au-dessus des points de départ d'eau de 140° et de 147° qui présentent le plus d'importance et que, ainsi que je l'ai établi, l'ammoniaque qui se dégage peut être intégralement recueillie et dosée.

Le Tableau suivant indique les résultats obtenus :

Pertes pour 100	Sel à							
	$8\text{H}^2\text{O.}$		$7\text{H}^2\text{O} + \text{AzH}^3.$		$6\text{H}^2\text{O} + 2\text{AzH}^3.$		$5\text{H}^2\text{O} + 3\text{AzH}^3.$	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
en $\text{H}^2\text{O} \dots \dots$	16,85	16,57	19,67	19,48	18,20	17,95	13,70	13,35
» $\text{AzH}^3 \dots \dots$	»	»	1,30	1,17	3,49	3,16	6,45	6,17
de poids total.	16,85	16,57	20,97	20,65	21,69	21,11	20,15	19,52
En molécules								
de $\text{H}^2\text{O} \dots \dots$	$\frac{\text{mol}}{5,60}$	$\frac{\text{mol}}{5,50}$	$\frac{\text{mol}}{6,53}$	$\frac{\text{mol}}{6,47}$	$\frac{\text{mol}}{6,03}$	$\frac{\text{mol}}{5,97}$	$\frac{\text{mol}}{4,53}$	$\frac{\text{mol}}{4,43}$
de $\text{AzH}^3 \dots \dots$	»	»	0,46	0,41	1,22	1,11	2,27	2,17

Ainsi par le chauffage à 155° :

1^o Le sel à $8\text{H}^2\text{O}$ perd 5 molécules et demie d'eau ;

2^o Le sel à $7\text{H}^2\text{O} + \text{AzH}^3$ perd 6 molécules et demie d'eau et une demi-molécule d'ammoniaque ;

3^o Le sel à $6\text{H}^2\text{O} + 2\text{AzH}^3$ perd toute son eau et environ 1 molécule et quart d'ammoniaque ;

4^o Le sel à $5\text{H}^2\text{O} + 3\text{AzH}^3$ perd 4 molécules et demie d'eau et 2 molécules et quart d'ammoniaque.

En sorte que, après le chauffage à poids constant à cette température, les différents sels présentent à très peu près les compositions suivantes :

Sel à $8\text{H}^2\text{O}$ $(\text{AzO}^4)^2\text{Co}^3 + 2,5\text{H}^2\text{O}$.

Sel à $7\text{H}^2\text{O} + \text{AzH}^3$. . . $(\text{AzO}^4)^2\text{Co}^3 + \frac{1}{2}\text{AzH}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

Sel à $6\text{H}^2\text{O} + 2\text{AzH}^3$. . $(\text{AzO}^4)^2\text{Co}^3 + \frac{3}{4}\text{AzH}^3$.

Sel à $3\text{H}^2\text{O} + 3\text{AzH}^3$. . $(\text{AzO}^4)^2\text{Co}^3 + \frac{3}{4}\text{d'AzH}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

Il en résulte nécessairement l'existence individuelle de quatre sels différents ; considérons, par exemple, le sel à $7\text{H}^2\text{O} + \text{AzH}^3$: si le produit présentant cette composition est un mélange, on ne peut faire, d'après la teneur en ammoniaque, que les trois hypothèses suivantes :

1^o C'est un mélange de deux parties du sel à $8\text{H}^2\text{O}$ avec une partie du sel à $5\text{H}^2\text{O} + 3\text{AzH}^3$, ces deux sels ayant bien, comme on l'a vu plus haut, une existence individuelle certaine.

2^o Un mélange à parties égales du sel à $8\text{H}^2\text{O}$ et du sel à $6\text{H}^2\text{O} + 2\text{AzH}^3$, en accordant à ce dernier une existence individuelle.

3^o Un mélange des trois autres sels, une infinité de mélanges répondant d'ailleurs à la condition imposée par le titre en AzH^3 .

Or la perte d'eau à 155° , supérieure à toutes les autres, montre qu'il ne peut contenir aucun des trois autres sels : on pourrait d'ailleurs tirer un autre argument de la comparaison des pertes en AzH^3 ; le composé répondant à la

formule $7\text{H}^2\text{O} + \text{AzH}^3$ a donc une existence individuelle propre.

Un raisonnement analogue montre qu'il en est de même pour le sel correspondant à $6\text{H}^2\text{O} + 2\text{AzH}^3$, qui seul perd entièrement son eau à la température de 155° : ce composé a bien aussi une existence individuelle (¹).

L'action des solutions arséniques, en présence de l'ammoniaque, sur les sels de cobalt donne donc naissance à trois sels différents ; la formation de ces composés est déterminée par la concentration en ammoniaque libre de la solution dans laquelle ils prennent naissance, c'est-à-dire par une tension fixe comme dans les expériences classiques de M. Isambert sur les chlorures ammoniacaux : le système est hétérogène et la réaction est déterminée par la pression osmotique de AzH^3 , à 100° , dans les solutions considérées.

Si la solution ne contient pas d'ammoniaque libre on obtient le sel



identique à l'érythrine naturelle.

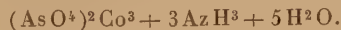
Si la concentration de la solution en AzH^3 est d'environ $2^{\text{gr}}, 96$ par litre, on obtient l'arséniate monoammonique



Avec une concentration de $11^{\text{gr}}, 85$ d' AzH^3 par litre, on obtient l'arséniate diammonique



Enfin avec une concentration de $69^{\text{gr}}, 2$ en AzH^3 , on obtient l'arséniate triammonique



Les trois derniers composés dérivent du premier par le

(¹) J'indiquerai également plus loin d'autres expériences qui apportent à l'existence propre de ces sels une nouvelle confirmation.

remplacement successif de trois molécules d' H^2O par trois molécules d' AzH^3 ; les cinq dernières molécules d'eau ne paraissent pas remplaçables dans ces conditions.

J'estime que la production de ces différents sels est un phénomène d'équilibre chimique; je ne saurais toutefois l'affirmer, parce que je n'ai pas réussi à établir nettement la réversibilité de la réaction, et à réaliser, dans les conditions qui donnent naissance à ces composés, la substitution de l'eau à l'ammoniaque. J'ai fait agir sur les quatre sels l'eau à 100° , en vases ouverts, en tubes scellés, et dans des vases de platine: j'ai fait également agir sur eux, en tubes scellés, une solution de chlorhydrate d'ammoniaque; ces divers traitements donnent tous lieu, pour les sels qui en contiennent, à une perte d'ammoniaque. Si cette ammoniaque était remplacée par de l'eau, molécule à molécule, le poids des sels après le traitement ne devrait pas avoir changé et la liqueur ne devrait contenir ni cobalt, ni acide arsénique.

En réalité, le phénomène est beaucoup plus complexe; la liqueur provenant du traitement contient toujours de l'acide arsénique, sans qu'il y ait une relation quelconque entre la quantité de cet acide et celle de l'ammoniaque perdue. Malgré des chauffages très prolongés, tels que cent douze heures pour les tubes scellés, soixante-dix heures pour le traitement dans des vases de platine, je ne suis pas arrivé à une décomposition exprimable par une équation simple.

En faisant bouillir les sels avec de l'eau, ceux-ci restent roses; qu'ils soient finement broyés ou en petits cristaux, leur aspect ne change pas et les cristaux semblent inaltérés. Ils ne subissent donc point la décomposition des sels de Debray et du phosphate ammoniacal de M. Chancel qui, dans ces conditions, se dédouble en phosphate d'ammoniaque et en phosphate de cobalt de couleur bleue. On constate pendant l'ébullition un départ d'ammo-

niaque; cette perte est très faible : le sel à 2AzH^3 , pour lequel elle s'est trouvée la plus forte, avait perdu moins du cinquième de son ammoniacque au bout de vingt-quatre heures d'ébullition continue; en même temps, environ 30 pour 100 de l'acide arsénique était passé en solution. En dissolvant dans l'acide chlorhydrique, pour le dosage de l'ammoniacque, le sel ainsi traité dans des vases de verre, on retrouve sur le filtre des quantités importantes de silice gélatineuse ⁽¹⁾ : c'est pour en éliminer l'influence possible que j'ai opéré aussi dans des vases de platine.

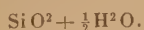
En définitive, les phénomènes observés paraissent être la superposition de deux effets : d'abord un départ d'ammoniacque qui est peut-être remplacée par de l'eau lorsqu'elle se sépare du reste de la molécule; ensuite une décomposition de l'arséniate trico balteux lui-même en acide arsénique, qui passe en solution, et en hydrate de cobalt qui reste. Cette réaction est vraisemblablement limitée par une certaine concentration de l'acide arsénique. La manière dont se comporte le sel à $8\text{H}^2\text{O}$, qui subit la même décomposition que les sels ammoniacaux, me paraît confirmer cette manière de voir.

Ces expériences montrent en outre que, pour ne pas altérer les sels, il est nécessaire de les laver à l'eau froide.

Le remplacement de l'ammoniacque par l'eau peut être effectué cependant par une voie indirecte : on a vu que, soumis à une calcination ménagée, les sels perdent leur eau et leur ammoniacque en laissant de l'arséniate trico balteux $(\text{AsO}^4)^2\text{Co}^3$ de couleur bleue.

En maintenant pendant longtemps dans une atmosphère saturée d'humidité le produit ainsi obtenu, on le voit peu

⁽¹⁾ La silice ainsi séparée, après dessiccation dans le vide sulfurique, répond à la formule



à peu changer de nuance : il passe au lilas, puis au rose ; il fixe de l'eau et son poids augmente régulièrement.

Si la calcination a été opérée sur le sel en petits cristaux, l'arséniate tricobalteux a gardé la forme cristalline du sel primitif ; les pseudo-cristaux ainsi obtenus, d'un bleu foncé, presque opaques, sont encore faiblement biréfringents : ce sont donc des cristaux d'arséniate tricobalteux. En fixant de l'eau, ils redeviennent roses, transparents et fortement biréfringents : les nombres obtenus conduisent à la formule $(\text{AsO}_4)^2\text{Co}^3 + 5\text{H}_2\text{O}$, pour la limite de l'hydratation.

Mais si l'on continue l'expérience après avoir finement broyé le produit obtenu, ou si l'on opère sur les sels eux-mêmes préalablement porphyrisés, on trouve que la limite n'est atteinte que lorsque le sel a repris 8 molécules d'eau. C'est donc l'érythrine,



qui est la forme stable dans ces conditions ; la substitution de l'eau à l'ammoniaque se trouve donc ainsi réalisée. Pour des prises d'essai de 600^{mg} environ, il faut, pour obtenir ce résultat, environ un mois et demi de séjour sous une cloche dont l'atmosphère est maintenue saturée d'humidité. Si ces expériences n'avaient pas une durée aussi longue, on aurait là un moyen très simple de reconnaître un sel partiellement décomposé à la calcination : par un séjour prolongé sous la cloche, les portions altérées restent bleues, tandis que le reste de la masse devient rose ; l'augmentation de poids demeure, en même temps, au-dessous du chiffre théorique.

Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à la température ordinaire, l'arséniate tricobalteux ainsi obtenu ne paraît pas fixer le gaz ammoniac bien desséché : d'autre part, l'action d'un mélange de vapeur d'eau et de gaz ammoniac, tel que celui qu'on obtient en remplaçant dans la cloche

l'eau par une dissolution d'ammoniaque, donne lieu à la formation de sels de cobaltamines.

J'ai enfin cherché à différencier les trois arsénates ammoniacaux de cobalt en mesurant leur tension de dissociation. Les expériences ont été conduites de la façon suivante : Les sels, préalablement broyés aussi finement que possible, étaient séchés à poids constant sur de la potasse fondue. Ils étaient alors introduits dans de petits appareils composés chacun d'une ampoule soufflée portant, d'une part, un petit baromètre tronqué, et, de l'autre, un tube préalablement étranglé en plusieurs points; ce tube servait à l'introduction du sel et à faire le vide.

On commençait par dessécher l'appareil en y faisant le vide avec la pompe à mercure : après avoir maintenu le vide pendant plusieurs heures, on laissait rentrer de l'air sec, puis on introduisait le sel dans l'ampoule. On faisait de nouveau le vide avec la trompe à mercure et, quand il était bien complet, le tube était fermé à la lampe.

Pour rendre les expériences aussi comparables que possible, les trois appareils étaient sensiblement identiques : leur capacité était d'environ 25^{cc}, les prises d'essai, environ 1^{er}, 050, étaient les mêmes pour les trois sels.

A la température ordinaire (15°-18°), les tensions trouvées pour les trois sels sont extrêmement faibles. Ce résultat était à prévoir. Voici, en effet, les résultats trouvés :

1 ^o Sel monoammonique.	^{mm} 0,67	au bout de 22 jours.
2 ^o Sel diammonique.	0,65	» 42 jours.
3 ^o Sel triammonique.	0,21	» 3 jours et demi.

J'ai ensuite mesuré les mêmes tensions à la température de 65°; pour effectuer ces mesures, il est indispensable que l'appareil tout entier soit placé dans l'enceinte chauffée. Si, en effet, on se contente d'y placer seulement l'ampoule, en laissant en dehors le tube manométrique, on voit

apparaître une trace d'eau qui se condense à la surface du mercure : on constate en même temps que la tension accusée est sensiblement celle de la vapeur d'eau à la température donnée par un thermomètre placé au contact des tubes manométriques.

Les trois appareils ont été, par suite, placés dans une étuve d'Arsonval préalablement réglée à 65° (¹); la porte de l'étuve était munie d'une glace à faces parallèles; les lectures se faisaient au cathétomètre à travers cette glace, en éclairant les tubes au moyen d'un miroir.

Lorsque l'équilibre a été établi, les tensions indiquées par les manomètres ont été, à la température de 65° :

	mm
1° Sel monoammonique.....	31,25
2° Sel diammonique.....	68,50
3° Sel triammonique.....	23,50

L'étuve a alors été éteinte, les colonnes de mercure sont rapidement retombées, mais aucune d'elles n'est revenue à 0^{mm}; lorsqu'elles ont été stationnaires, il est resté pour chaque sel une *tension résiduelle* dont les valeurs, à la température de 17°, ont été :

	mm
1° Sel monoammonique.....	3,4
2° Sel diammonique.....	5,7
3° Sel triammonique.....	3,6

Cette tension résiduelle paraît due à l'ammoniaque dégagée qui, ainsi que je l'ai fait observer, n'est pas absorbée à froid.

Le phénomène observé n'est donc, pour ainsi dire, que partiellement réversible : seul le dégagement et l'absorption de l'eau présentent ce caractère. Les tensions mesurées à 65° ne sont donc pas de véritables tensions de dissociation, mais plutôt des *tensions de décomposition*. Cette tension, à

(¹) Cette température de 65° se trouvait imposée par suite de la disposition même de l'appareil.

une certaine température, est la somme de deux autres : celle de la vapeur d'eau dont le dégagement est un phénomène réversible, ainsi que le montre la formation de l'érythrine à froid en partant de l'arséniate tricobalteux, et celle de l'ammoniaque. La proportion de cette dernière mise en liberté, d'après les résultats de l'étude de l'action de la chaleur, dépend de la température ; elle semble limitée par une tension fixe, sans que cependant le phénomène soit réversible.

Les résultats ci-dessus permettent de calculer, pour la température de 65° , les tensions respectives de l'eau et de l'ammoniaque. On obtient ainsi :

	Tension	
	de la vapeur d'eau.	de l'ammo- niaque.
	^{mm}	^{mm}
1° Sel monoammonique.....	27,3	3,96
2° Sel diammonique.....	61,9	6,64
3° Sel triammonique.....	19,3	4,20

Dans les mêmes conditions, à la température de 65° , le sel à $8\text{H}^2\text{O}$ a accusé une tension de 19^{mm} ; par le refroidissement, le mercure est revenu au même niveau dans les deux branches, à 1^{mm} près environ.

Je n'ai pas poussé plus loin ces expériences, instituées dans le seul but de différencier les composés produits : j'estime que ce but a été atteint ; les nombres obtenus montrent que les quatre sels accusent, à la température de 65° , des tensions de décomposition nettement différentes ; il en est de même des tensions de la vapeur d'eau, qui sont bien des tensions de dissociation.

J'ai donc établi, par une voie entièrement indépendante de la première, l'existence individuelle des trois arséniates ammoniacaux de cobalt que j'ai préparés.

Quoique les indications données au cours du présent

travail suffisent pour reproduire à volonté un quelconque des quatre sels, je terminerai cette étude en indiquant sommairement les procédés qui m'ont semblé les plus avantageux pour leur préparation.

L'arséniate de potasse pur du commerce peut être employé, mais le potassium et l'arsenic ne sont pas toujours exactement dans le rapport KH^2AsO^4 ; il en résulte une incertitude dans la proportion d'ammoniaque à ajouter. Il est préférable, pour les termes inférieurs, d'employer l'arséniate triammonique.

Préparation de l'arséniate triammonique. — Il est commode de partir de l'arséniate d'ammoniaque pur du commerce, produit de composition assez variable et à réaction fortement acide, mais qui présente sur l'acide arsénique l'avantage d'être exempt de fer. On en fait une solution aussi concentrée que possible, que l'on maintient refroidie, et à laquelle on ajoute peu à peu de l'ammoniaque concentrée; ou bien on y fait arriver par un tube large, jusqu'à saturation, un courant de gaz ammoniac. La liqueur s'échauffe fortement et l'arséniate triammonique se précipite en petits cristaux.

On laisse complètement refroidir dans un courant d'eau, puis on filtre sur un disque en porcelaine perforé et l'on essore à la trompe. On enlève l'eau mère avec un peu d'ammoniaque au quart, et l'on termine par un lavage avec un peu d'eau aussi froide que possible.

Le sel ainsi obtenu se dissout facilement dans l'eau légèrement tiède : on obtient une solution sursaturée qui, au bout de quelques jours, dépose de beaux cristaux rhomboédriques. Sa composition répond bien à $\text{AsO}^4(\text{AzH}^4)^3$; on tire la solution soit au moyen du mélange magnésien, soit par évaporation et calcination avec la magnésie.

Préparation de l'érythrine. — Dans une bouteille à bière de 1^{lit}, on introduit une solution contenant 90^{gr} de chlorhydrate d'ammoniaque et 10^{gr} de chlorure de cobalt

cristallisé, sous un volume tel que l'addition de la quantité correspondante d'arséniate triammonique l'amène à 900^{cc} environ; 10^{gr} de chlorure de cobalt exigent 2^{gr}, 100 d'arsenic. L'addition de l'arséniate donne un énorme précipité violacé; on ferme la bouteille, on l'agite vivement et on la porte au bain-marie, en laissant hors de l'eau le système de fermeture.

Le précipité violacé vire presque immédiatement au rouge, mais la cristallisation est longue et exige environ une semaine de chauffage continu. On reconnaît qu'elle est terminée à la facilité avec laquelle le précipité se rassemble après agitation; il occupe, d'ailleurs, toujours une grande hauteur dans la bouteille. On le lave d'abord par décantation dans un grand verre conique, en séparant, s'il y a lieu, les parties restées floconneuses, de couleur plus pâle. On termine sur le filtre, ce qui est facile malgré la consistance cotonneuse du précipité, et l'on sèche à l'air ou dans un dessiccateur. Cette préparation peut également se faire dans un ballon scellé, en ayant soin de laisser un vide suffisant. Le rendement est à peu près théorique.

Arséniate monoammonique de cobalt. — On prépare une solution contenant 90^{gr} à 100^{gr} de chlorhydrate d'ammoniaque et 15^{gr} de chlorure de cobalt cristallisé; on la fait passer dans une bouteille à bière de 1^{lit}, après l'avoir étendue de telle sorte que l'addition de l'arséniate triammonique porte le volume à 886^{cc}, 5. On ajoute alors rapidement 13^{cc}, 5 d'ammoniaque ($D_{15} = 0,921$), puis l'arséniate triammonique, contenant 3^{gr}, 150 d'arsenic. On ferme la bouteille, on agite vivement et l'on porte au bain-marie. L'addition de l'arséniate donne lieu à la formation d'un précipité extrêmement volumineux, dont la cristallisation complète demande trois ou quatre jours : on peut la suivre en laissant refroidir de temps en temps et agitant : la portion floconneuse se distingue nettement de celle déjà cristallisée.

Après refroidissement, on lave d'abord par décantation, en séparant, s'il y a lieu, la partie floconneuse qui pourrait rester, et l'on termine comme ci-dessus. Le rendement est de 90 à 95 pour 100.

Arséniate diammonique de cobalt. — On opère exactement comme pour le précédent, mais le volume du liquide, y compris l'arséniate triammonique, doit être réglé à 846^{cc}. On ajoute 54^{cc} d'ammoniaque à 0,921, puis l'arséniate triammonique, qui ne donne à froid aucun précipité : la précipitation se produit pendant le chauffage ; la cristallisation complète demande environ 24 heures. On termine comme précédemment ; le rendement est de 85 à 90 pour 100.

Arséniate triammonique de cobalt. — La concentration en ammoniaque libre n'a pas besoin d'être réglée avec autant de précision. On peut employer l'arséniate monopotassique en tenant compte de ce que 1^{gr} d'arsenic à l'état de KH^2AsO^4 correspond à 2^{cc},3 d'ammoniaque à 0,921. La préparation se fait dans une bouteille à bière de 500^{cc} au maximum ; le volume du liquide ne doit pas dépasser 350^{cc}. On prépare une solution contenant 20^{gr} de chlorhydrate d'ammoniaque et 20^{gr} de chlorure de cobalt ; on règle le volume à 245^{cc} en tenant compte de l'arséniate triammonique à ajouter, qui doit représenter 4^{gr},200 d'arsenic. On ajoute aussi rapidement que possible 105^{cc} d'ammoniaque de densité 0,921, puis l'arséniate triammonique ; la bouteille est fermée immédiatement, puis mise au bain-marie. La liqueur se trouble, mais le précipité se redissout par agitation.

La cristallisation ne demande qu'une vingtaine d'heures. Dès que la bouteille est complètement refroidie, on fait passer le dépôt cristallin dans un verre conique en se servant de la liqueur mère ; celle-ci se trouble en effet par addition d'eau et laisse déposer une matière floconneuse gris violacé. Il est donc nécessaire de séparer tout d'abord

cette liqueur, par décantation, aussi complètement que possible. Le rendement est de 55 à 60 pour 100.

Dans cette dernière préparation, je signalerai en outre que, par un refroidissement prolongé, il se dépose dans les bouteilles une petite quantité d'un sel jaune très bien cristallisé, agissant vivement sur la lumière polarisée et appartenant au système orthorhombique. Ce sel est légèrement soluble dans l'eau froide, ce qui permet d'en débarrasser, s'il y a lieu, l'arséniate triammonique. Il n'appartient pas à la même série et je n'en ai pas poursuivi l'étude. C'est vraisemblablement un arséniate de cobaltamine, dont il est difficile d'empêcher d'une façon absolue la formation.

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DES ARSÉNIATES AMMONIACAUX DE NICKEL.

J'ai pu obtenir avec le nickel trois arséniates ammoniacaux correspondant à ceux de cobalt; mais, d'une part, je ne pourrais en grande partie que répéter ce que j'ai déjà dit pour ces derniers; de l'autre, ainsi qu'on le verra plus loin, les sels de nickel ne conviennent point au dosage de l'arsenic. Je serai donc très bref en ce qui les concerne.

L'acide arsénique et l'arséniate monopotassique ne précipitent pas les sels de nickel additionnés ou non de chlorhydrate d'ammoniaque. En ajoutant peu à peu au mélange, jusqu'à réaction alcaline, de l'ammoniaque étendue, il se produit, soit immédiatement à froid, soit en chauffant légèrement, suivant les concentrations, un précipité blanc verdâtre. Ce précipité ne paraît, avec le temps, subir aucune modification à froid.

En maintenant à la température du bain-marie la fiole qui contient la liqueur et le précipité, celui-ci se modifie peu à peu. Il devient d'un vert plus franc et, au bout d'un temps plus ou moins long, il est transformé en un autre en-

tièrement cristallisé. Cette transformation est plus difficile à suivre que pour les sels de cobalt, car les différences de couleur sont beaucoup moins tranchées.

Ces précipités verts cristallisés sont, comme formes, exactement semblables à ceux de cobalt, auxquels ils ressemblent d'une manière frappante. Ils agissent vivement sur la lumière polarisée et appartiennent au système clinorhombique.

Ils contiennent de l'acide arsénique, du nickel, de l'ammoniaque et de l'eau : ce sont donc des arséniates ammoniacaux de nickel.

Leur teneur en ammoniaque varie suivant les circonstances de la préparation ; elle dépend de la concentration en ammoniaque libre de la liqueur où ils ont pris naissance, et, avec des concentrations convenables, on peut obtenir toutes les teneurs intermédiaires entre 0 et 8,6 pour 100 de AzH^3 environ.

Ces sels sont insolubles dans l'eau froide : ils sont très facilement solubles dans les liqueurs acides, et le sont notablement dans les liqueurs ammoniacales, même faibles. Il s'ensuit que, dans leur préparation, on n'obtient pas la précipitation complète, soit du nickel, soit de l'arsenic.

D'autre part, l'arséniate triammonique précipite les sels de nickel : le précipité blanc verdâtre, très volumineux, ainsi obtenu en l'absence d'ammoniaque libre, se transforme par un séjour prolongé au bain-marie ; il se rassemble pendant que sa couleur devient plus verte, et l'on obtient finalement un feutrage de fines aiguilles agissant vivement sur la lumière polarisée et appartenant au système clinorhombique. Ce sel ne contient pas d'ammoniaque, et sa formule



est celle d'un arséniate naturel, l'*annabergite*.

Le sel cristallisé, qui contient environ 8,6 pour 100 de AzH^3 , est un arséniate triammonique et répond à la formule



Tous les autres produits obtenus viennent se classer entre ces deux extrêmes.

Tous les sels soumis à une élévation progressive de température perdent de l'eau et de l'ammoniaque : ce départ n'est complet qu'au rouge sombre. Le résidu, de couleur brun havane, représente dans tous les cas environ 76 pour 100 du poids primitif et sa composition est celle de l'arséniate trinickeleux $(\text{AsO}^4)^2\text{Ni}^3$. Ces sels dérivent donc de l'annabergite par le remplacement de l'eau par l'ammoniaque, molécule à molécule.

Analyse. — J'ai suivi pour l'analyse les mêmes méthodes que pour les sels de cobalt. Dans une première prise d'essai, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque était dosée par distillation avec la soude et titrage de l'acide sulfurique du condenseur.

La précipitation du nickel à l'état de sulfure donnant lieu à des difficultés, le contenu du ballon était précipité par l'eau de brome (¹); le sesquioxyde de nickel ainsi obtenu était redissous par l'acide chlorhydrique, et la solution évaporée avec de l'acide sulfurique; enfin le métal était précipité électriquement en solution sulfurique ammoniacale. Le dépôt du nickel est d'ailleurs notablement plus facile que celui du cobalt. La liqueur sodique séparée du nickel était additionnée à chaud de sulfure de sodium, puis l'arsenic était précipité par l'acide chlorhy-

(¹) Comme pour le cobalt, la précipitation du nickel à l'état de sesquioxyde, dans de grands volumes de liqueur, donne des résultats un peu faibles.

drique et finalement dosé à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien.

La somme de l'eau et de l'ammoniaque était obtenue par calcination progressive, terminée au rouge sombre jusqu'à poids constant. Cette opération donne lieu à beaucoup moins de difficultés que pour le cobalt. Je n'ai jamais observé de dégagement gazeux pendant la dissolution du résidu calciné.

Enfin la séparation du nickel et de l'acide arsénique a été faite par le mélange magnésien en présence d'acide tartrique.

Je vais indiquer le mode de préparation des quatre sels de nickel correspondant à ceux de cobalt; j'établirai ensuite qu'ils ont bien une existence individuelle et distincte. Ces préparations m'ont paru plus délicates que celles des sels correspondants de cobalt.

Préparation de l'arséniate $(\text{AsO}_4)^2\text{Ni}^3 + 8\text{H}_2\text{O}$. — Dans un ballon à long col d'environ 1^{lit} et qui ne doit être rempli qu'aux quatre cinquièmes environ, on introduit une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 5 pour 100 et 10^{gr} de chlorure de nickel cristallisé : lorsque la dissolution est effectuée, on précipite par la quantité calculée d'arséniate triammonique, qui doit représenter 2^{gr}, 100 d'arsenic. On scelle le ballon à la lampe et on le porte au bain-marie. Dès qu'on commence à chauffer, le précipité blanchâtre vire au vert. La cristallisation est néanmoins fort longue et demande dix à douze jours pour être bien complète.

Il est bon d'agiter fréquemment le contenu du ballon. En opérant avec des solutions concentrées, il se forme des grumeaux gélatineux, que l'agitation ne suffit pas à diviser, et dans lesquels la cristallisation ne se poursuit qu'avec une extrême lenteur. Le rendement est d'environ 80 pour 100.

Voici l'analyse du sel ainsi obtenu :

			Théorie.
AsO ⁴	46,55	46,18	46,40
Ni.....	29,43	29,22	29,55
H ² O	23,80	24,12	24,05
	99,78	99,52	100,00

Analyse du résidu calciné.

		Théorie.
AsO ⁴	60,85	61,10
Ni	38,55	38,90
	99,40	100,00

Sel monoammonique (AsO⁴)²Ni³ + AzH³ + 7H²O. — Ce sel s'obtient dans les liqueurs contenant 7^{cc} par litre d'ammoniaque à 0,921, soit 1^{gr},38 d'AzH³ libre par litre.

Dans un ballon à long col d'environ 1200^{cc} de capacité, on introduit une solution contenant 135^{gr} environ de chlorhydrate d'ammoniaque et 8^{gr},50 de chlorure de nickel cristallisé; le volume du liquide est réglé de telle sorte que l'addition de l'arséniate triammonique nécessaire (représentant 1^{gr},785 d'arsenic) le porte à 993^{cc}.

On ajoute 7^{cc} d'ammoniaque à 0,921, puis l'arséniate triammonique. Il ne se produit à froid aucun précipité. Le ballon est scellé à la lampe, puis porté au bain-marie. Son contenu se trouble au bout d'un certain temps et il se produit un précipité floconneux verdâtre, qui cristallise avec une très grande lenteur. Il est bon de retirer chaque jour le ballon du bain-marie et, lorsqu'il est refroidi, de l'agiter vivement à plusieurs reprises, de manière à diviser le précipité et à le remettre en suspension. Dans ces conditions, la cristallisation demande environ cent cinquante heures.

Lorsque le ballon est refroidi, on fait tomber son contenu dans un grand verre conique, on lave d'abord par décantation en séparant, s'il y a lieu, les parties qui seraient restées floconneuses. On achève le lavage sur le

filtre. Le rendement est d'environ 85 pour 100.

Analyse du sel.

			Théorie.
AsO ⁴ ..	46,42	46,46	46,49
Ni. . . .	29,43	29,55	29,60
AzH ³ ..	2,86	2,95	2,84
H ² O...	21,29 (p. diff.)	21,26	21,07
	<u>100,00</u>	<u>100,22</u>	<u>100,00</u>

Perte par calcination . . . AzH³ + H²O = 24,12 pour 100.

Analyse du sel calciné.

		Théorie.
AsO ⁴	61,29	61,10
Ni.	38,98	38,90
	<u>100,27</u>	<u>100,00</u>

Arséniate diammonique (AsO⁴)²Ni³ + 2AzH³ + 6H²O.

— Ce sel se produit dans les liqueurs contenant par litre 35^{cc} d'ammoniaque à 20 pour 100 libre, soit 6^{gr},90 de AzH³.

Dans une bouteille à bière de 1^{lit}, on introduit une solution contenant 45^{gr} environ de chlorhydrate d'ammoniaque et 20^{gr} de chlorure de nickel cristallisé. En y comprenant l'arséniate triammonique nécessaire (correspondant à 4^{gr} 200 d'arsenic), le volume de la solution doit être réglé à 868^{cc},5.

On ajoute à cette solution 31^{cc},5 d'ammoniaque (D₄₅ = 0,921), puis l'arséniate triammonique : il ne se produit à froid aucun précipité. La bouteille est fermée, puis mise au bain-marie : il est bon de l'y placer dans la position horizontale et de la faire tourner sur elle-même pendant la durée du chauffage, pour renouveler les surfaces de contact du liquide et du précipité. Le chauffage doit durer une soixantaine d'heures.

Après refroidissement, on trouve dans la bouteille un précipité vert dont la plus grande partie adhère fortement aux parois, et qu'il est nécessaire de détacher

avec un grattoir approprié. Ce précipité est décanté et lavé. Le rendement est d'environ 85 pour 100.

Analyse.

			Théorie.
AsO ⁴ ..	46,64	46,56	46,57
Ni.....	29,63	29,43	29,65
AzH ³ ..	5,66	5,65	5,69
H ² O...	18,43	18,36 (p. diff.)	18,09
	<u>100,36</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Perte par calcination... (AzH³ + H²O) = 24,09 pour 100.

Analyse du sel calciné.

		Théorie.
AsO ⁴	61,44	61,10
Ni.....	39,03	38,90
	<u>100,47</u>	<u>100,00</u>

Sel triammonique (AsO⁴)²Ni³ + 3 AzH³ + 5 H²O. — On l'obtient dans les solutions contenant par litre 125^{cc} d'ammoniaque à 20 pour 100, soit 24^{gr},70 de AzH³ par litre à l'état libre. Il est d'ailleurs difficile de dépasser notablement cette concentration : si l'on emploie des solutions concentrées, il se produit un précipité de chlorure de nickel ammoniacal, NiCl², 6AzH³ et même après chauffage, on n'obtient que ce composé au lieu du précipité vert; avec des solutions étendues, on n'obtient plus de précipité.

Dans une bouteille de 500^{cc}, on introduit une solution contenant 20^{gr} environ de chlorhydrate d'ammoniaque et 20^{gr} de chlorure de nickel cristallisé. En y ajoutant l'arséniate triammonique nécessaire (correspondant à 4^{gr},200 d'arsenic), le volume est réglé à 350^{cc}; on ajoute 50^{cc} d'ammoniaque de D₁₅ = 0,921, puis immédiatement l'arséniate triammonique. Il ne se produit pas de précipité à froid. La bouteille est fermée et mise au bain-marie. Un chauffage de vingt heures environ suffit. On trouve sur

les parois un précipité vert très adhérent qu'il faut, comme le précédent, enlever à l'aide d'un grattoir. Ce précipité est décanté, lavé et séché. Le rendement est d'environ 45 pour 100.

Analyses.

			Théorie.
AsO ³ ..	46,95	46,44	46,64
Ni.....	29,32	29,43	29,70
AzH ³ ..	8,54	8,58	8,56
H ² O...	15,50	15,55 (p. diff.)	15,10
	100,31	100,00	100,00

Perte par calcination... ($H^2O + AzH^3$) = 24,04 pour 100.

Analyse du sel calciné.

		Théorie.
AsO ⁴	61,11	61,10
Ni.....	38,60	38,90
	99,71	100,00

Pour établir que les sels ainsi préparés ont bien une individualité propre et ne sont pas des mélanges, j'ai étudié sur eux, comme sur les sels de cobalt, l'action de la chaleur. La méthode suivie ainsi que le dispositif expérimental étaient d'ailleurs exactement les mêmes.

Le phénomène déjà observé pour les sels de cobalt, c'est-à-dire la perte d'eau très lente à certaines températures, se reproduit pour les sels de nickel, mais en s'exagérant encore. Les départs d'eau brusques que j'ai pu observer sont beaucoup plus rares. La durée des chauffages à poids constant est aussi notablement plus grande, et atteint généralement cinquante à cinquante-cinq heures.

Pour le sel à $8H^2O$ et les arsénates mono et diammoniques, je n'ai pu observer aucun brusque départ d'eau au-dessous de 215°.

Pour le sel triammonique, j'ai pu noter, une seule fois, un très faible départ d'eau à 107°.

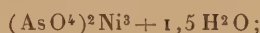
Les quatre sels accusent tous un départ d'eau bien net entre 216° et 220° : cette perte correspond sensiblement

pour les deux premiers à $\frac{3}{4}$ de molécule d'eau et pour les deux derniers à une demi-molécule. A cette même température, la perte d'ammoniaque n'est que 3 ou 4 millièmes pour le sel monoammonique, et sensiblement $\frac{1}{3}$ de molécule pour les deux autres.

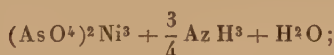
Enfin les dernières portions d'eau ou d'ammoniaque ne sont complètement expulsées qu'au rouge sombre.

A défaut d'indications plus précises, j'ai adopté, pour comparer les quatre sels, la même température que pour les sels de cobalt, soit 155°. En les chauffant à cette température jusqu'à poids parfaitement constant, on obtient les résultats suivants :

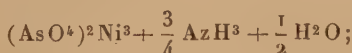
1° Le sel à 8 H²O perd 6 molécules $\frac{1}{2}$ d'eau et devient



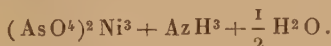
2° Le sel monoammonique perd 6 molécules d'eau et $\frac{1}{4}$ de molécule d'ammoniaque : il devient



3° Le sel diammonique perd 5 molécules $\frac{1}{2}$ d'eau et 1 molécule $\frac{1}{4}$ d'ammoniaque : il devient



4° Le sel triammonique perd 4 molécules $\frac{1}{2}$ d'eau et 2 molécules d'ammoniaque : il devient



Ces résultats impliquent l'existence individuelle de quatre sels distincts : un raisonnement analogue à celui déjà suivi pour le cobalt montre en effet qu'il n'est pas possible de constituer un mélange ayant la composition d'un des sels intermédiaires, et présentant après chauffage la composition obtenue.

L'existence individuelle et distincte des quatre sels de nickel se trouve donc établie. On voit que l'action de la chaleur sur ces sels n'est pas absolument la même que sur les sels de cobalt, mais elle est du même genre. Malgré l'absence de départs brusques d'eau, la température de 155° , par la netteté des pertes qu'elle donne, paraît jouer un rôle analogue pour les sels des deux métaux.

J'ai donc établi dans ce Mémoire l'existence pour le cobalt et le nickel de trois arséniates ammoniacaux. Ces composés ne peuvent être considérés comme des sels doubles : d'autre part, d'après les idées en cours sur la valence, l'acide arsénique nous y apparaît comme saturé par le métal. Nous pouvons cependant sur cette molécule déjà saturée fixer trois molécules d'ammoniaque. Faudrait-il en conclure que l'acide arsénique manifeste ici une valence supérieure à 3? On peut répondre non : dans la formation des sels cristallisés en particulier, interviennent certaines liaisons dont la théorie actuelle des valences est impuissante à rendre compte. Les forces qui agissent, et qui font sentir parfois leur influence même dans les dissolutions, réunissent des molécules que tout nous porte à considérer comme saturées : telles sont celles qui déterminent la formation des sels hydratés, des sels doubles comme les aluns, et sans doute aussi celles qui rendent une solution de sel de Mohr moins altérable qu'une solution correspondante de sulfate ferreux.

J'estime donc que l'ammoniaque joue dans ces sels le même rôle que l'eau dite *de cristallisation*. Nous connaissons en effet déjà un grand nombre de composés ammoniacaux correspondant à des sels hydratés. En se bornant aux cas du cobalt et du nickel, on peut citer, comme exemples bien nets, les chlorures ammoniacaux



correspondant aux hydrates



et les sulfates ammoniacaux



correspondant aux hydrates



On connaît même pour le nickel un sel ammoniacal hydraté



intermédiaire entre les deux composés.

Mais l'exemple le plus frappant d'une série de ce genre est fourni par les sels de cuivre : au sulfate hydraté ordinaire



correspond le sulfate ammoniacal



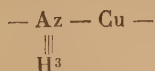
et en outre deux dérivés où l'ammoniaque est substituée à l'eau molécule à molécule



En outre, l'action ménagée de la chaleur sur le sulfate ammoniacal donne les composés



M. A. Gautier, pour expliquer leur formation et, en général celle des nombreux composés ammoniacaux du cuivre, admet qu'ils dérivent d'un radical cuproammoniacal diatomique



On pourrait évidemment, en admettant dans les arséniate ammoniacaux de cobalt et de nickel l'existence d'un radical de ce genre, construire pour ces composés des formules plus ou moins compliquées. Mais de telles formules seraient purement illusoires et par suite sans intérêt.

Il faut remarquer en effet que l'action de la chaleur sur ces arséniate donne lieu à des décompositions beaucoup plus compliquées que celles des sels de cuivre : ces décompositions semblent indiquer des molécules très complexes : les formules que l'on pourrait construire ne sauraient exprimer les résultats expérimentaux.

J'estime qu'il est préférable de s'abstenir pour le moment de tentatives de ce genre, et de se contenter d'accumuler des faits précis. Pour les illustrer par des formules schématiques, il vaut mieux attendre que les progrès de la Chimie aient jeté quelque lumière sur la structure et les relations entre elles de molécules aussi complexes.

CHAPITRE V.

DOSAGE DE L'ARSENIC.

Le dosage pondéral de l'arsenic, le seul que j'envisagerai ici, peut être effectué par diverses méthodes : je ne ferai que mentionner celle déjà ancienne de Berthier, où l'arsenic était précipité à l'état d'arséniate basique de fer, et qui n'est plus employée aujourd'hui. Le dosage à l'état d'arséniate de plomb ne convient qu'à des cas particuliers, solution d'acide arsénique pur ou d'arséniate d'ammoniaque.

Celles qui, au contraire, présentent un caractère de généralité, sont les suivantes :

1° Dosage à l'état de sulfure d'arsenic As_2S_3 ;

2° Dosage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, séché à 100° , $\text{AsO}_4\text{MgAzH}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ou de pyroarséniate $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}^2$;

3° Dosage à l'état de pyroarséniate d'uranyle



Je dois indiquer encore deux méthodes, spécialement employées pour la détermination de petites quantités d'arsenic :

4° Celle de M. A. Gautier, par transformation du composé arsenical en AsH^3 dans l'appareil de Marsh et pesée de l'anneau ; elle permet de retrouver exactement l'arsenic contenu dans 5^{mg} d'acide arsénieux ⁽¹⁾.

5° La méthode de M. Ad. Carnot, dans laquelle le sulfure d'arsenic, en solution ammoniacale, est débarrassé du soufre par l'action du nitrate d'argent ; l'arsenic est amené à l'état d'acide arsénique par l'eau oxygénée et, finalement, pesé à l'état d'arséniate de bismuth $\text{As}^2\text{O}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁾.

Le dosage au moyen de l'acétate d'urane ne semble pas s'être beaucoup répandu, peut-être à cause du prix très élevé des sels d'uranium. Puller en a obtenu de très bons résultats ⁽³⁾ ; de son côté, M. L. de Koninck ⁽⁴⁾ déclare qu'il est d'une application délicate et ne fournit pas des résultats très satisfaisants. En définitive, les deux procédés d'un emploi courant sont le dosage à l'état de trisulfure et celui à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien.

Lorsque l'arsenic est à l'état d'acide arsénieux, la précipitation par l'hydrogène sulfuré et la pesée du sulfure d'arsenic séché à 100° donnent de bons résultats : mais ce cas est rare en analyse. Il ne se présente que si l'on a entre les mains un arsénite soluble dans l'acide chlorhy-

⁽¹⁾ A. GAUTIER, *Annales*, 3^e série, t. VIII, p. 384 ; 1876.

⁽²⁾ Ad. CARNOT, *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 20 ; 1895.

⁽³⁾ PULLER, *Zeitschrift f. an. Ch.*, t. X, p. 41 ; 1871.

⁽⁴⁾ L.-L. DE KONINCK, *Chimie analytique minérale*, t. II, p. 636 ; 1894.

drique étendu, ou si l'on a séparé l'arsenic par distillation avec l'acide chlorhydrique en présence d'un réducteur.

Le précipité obtenu par l'action à chaud de l'hydrogène sulfuré sur les solutions arséniques acides pourrait aussi, d'après Puller, être employé pour ce dosage; après traitement par l'ammoniaque, il est reprécipité par l'acide chlorhydrique, enfin épuisé par le sulfure de carbone: il resterait du trisulfure pur. J'ai fait remarquer, au cours de ce travail, que cette méthode, par suite sans doute de la formation de soufre insoluble, n'avait pas réussi entre mes mains.

Les composés de l'arsenic étant le plus souvent insolubles, sont amenés en dissolution par une attaque ou fusion oxydante; l'arsenic sera donc à l'état d'acide arsénique. En cet état, il est immédiatement séparable d'un certain nombre de métaux. Mais le cas le plus général de la séparation le donnera sous forme de sulfure provenant, soit du traitement par l'hydrogène sulfuré des solutions acides, soit de la décomposition par un acide d'une solution où il se trouvait à l'état de sulfosel. Ces précipités sont donc des mélanges de trisulfure ou de pentasulfure d'arsenic avec des quantités plus ou moins grandes de soufre libre. Pour déterminer le poids de l'arsenic, il faut le transformer en acide arsénieux ou en acide arsénique.

La transformation en acide arsénieux ne pourrait guère se faire que par la méthode de Clermont et Frommel, qui consiste à faire bouillir le sulfure avec de l'eau; on active la dissolution au moyen d'un courant d'air ⁽¹⁾.

Mais Balling, qui a essayé cette méthode, n'a pu transformer en acide arsénieux plus de 25 pour 100 du sulfure d'arsenic ⁽²⁾. Des essais que j'ai faits en vue du dosage

(1) DE CLERMONT et FROMMEL, *Comptes rendus*, 1^{er} semestre 1878; p. 828.

(2) BALLING, *Manuel de l'essayeur*, traduction L. Gautier, p. 563; 1881.

de l'arsenic dans certains métaux m'ont conduit à une conclusion du même genre. Cependant, F. Platten l'a employée avec succès pour le dosage de l'arsenic dans le cuivre métallique ⁽¹⁾; mais les nombres cités montrent que les quantités étaient très faibles, et n'atteignaient pas 20^{mg} d'arsenic. Cette méthode est donc tout au moins délicate.

La transformation en acide arsénique des précipités de sulfure mélangés de soufre est, au contraire, très facile; deux procédés me semblent préférables : l'un, celui de Bunsen, consiste à attaquer le précipité desséché par l'acide nitrique fumant; dans l'autre, le sulfure est dissous par l'ammoniaque et la solution ammoniacale est traitée par l'eau oxygénée. En détruisant l'excès de ce dernier réactif par une ébullition de quelques minutes, la solution est prête pour la précipitation par le mélange magnésien.

On peut, il est vrai, repasser de l'acide arsénique à l'acide arsénieux par la méthode de Wöhler, qui consiste à traiter par l'acide sulfureux, dont on chasse ensuite l'excès par ébullition, la solution chlorhydrique. Il est nécessaire d'opérer en solution étendue; mais, malgré cette précaution, on peut toujours craindre des pertes, par suite de la volatilité du chlorure d'arsenic.

De cette discussion, on peut conclure que c'est sous la forme d'acide arsénique que l'arsenic se présente le plus fréquemment en analyse : c'est la plus générale, car il est toujours assez facile d'y arriver, tandis que la transformation inverse est beaucoup plus délicate.

Or, pour le dosage de l'acide arsénique, nous n'avons en définitive à notre disposition que l'arséniate ammoniaco-magnésien, dont j'ai exposé au Chapitre II les inconvénients et les incertitudes. Je n'y reviendrai pas et

(¹) F. PLATTEN, *Chemical Industry*, avril 1894, in *Moniteur Quesneville*, p. 761; 1894.

j'ajouterai seulement que la calcination de cet arséniate et sa transformation en pyroarséniate de magnésie m'ont donné des résultats très défectueux.

J'ai indiqué dans la première partie de ce Travail, en étudiant la production des arséniates ammoniacaux de cobalt, que l'on pouvait obtenir la précipitation totale de l'arsenic. Les conditions à réaliser sont très simples : il faut employer un notable excès de cobalt, environ une fois et demie la quantité théoriquement nécessaire ; la solution doit être faiblement ammoniacale : si elle contenait, à l'état libre, 1,5 pour 100 de son volume d'ammoniaque ordinaire à 20 pour 100, on se trouverait exactement dans les conditions de formation de l'arséniate monoammonique. Dans la pratique, pour tenir compte des pertes pendant le chauffage, on en ajoute un peu plus, soit 3 pour 100 environ. Pour que la cristallisation soit rapide, il est nécessaire que la solution soit très chargée en chlorhydrate d'ammoniaque, au moins 100^{gr} par litre ; il est d'ailleurs préférable de remplacer ce sel par l'acétate.

En observant ces conditions, on a les éléments d'une méthode de dosage beaucoup plus rapide que celle par l'arséniate ammoniaco-magnésien, et qui a l'avantage de n'exiger aucune correction.

Réactifs nécessaires. — 1° Solution de chlorure de cobalt cristallisé à 75^{gr} par litre : on en prendra 10^{cc} pour précipiter 100^{mg} d'arsenic.

2° Solution d'acétate d'ammoniaque, obtenue en saturant de l'acide acétique à 40 pour 100 de cristallisable ($D = 1,052$), par de l'ammoniaque à 20 pour 100, jusqu'à réaction légèrement alcaline.

Mode opératoire. — La précipitation peut s'effectuer de plusieurs manières : j'indiquerai celle qui m'a paru la plus convenable.

La solution contenant l'acide arsénique est concentrée

à petit volume : au besoin, on évapore à sec et l'on reprend par une quantité d'eau connue, aussi faible que possible ; les carbonates alcalins sont, s'il y a lieu, décomposés par l'acide chlorhydrique ; puis on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline au tournesol, sans dépasser ce point.

D'autre part, on introduit dans une fiole conique la quantité de solution de cobalt jugée nécessaire, évaluée d'après la règle ci-dessus, et l'on y ajoute l'acétate d'ammoniaque ; la quantité de cet acétate doit représenter environ le quart du volume total, y compris la solution à précipiter. Avec une pipette graduée ou un compte-gouttes, on ajoute environ à 3 pour 100 de ce même volume d'ammoniaque à 20 pour 100. Dans ce mélange, on verse la solution arsenicale ou inversement : on agite vivement, puis la fiole, fermée par un bouchon de porcelaine, est placée au bain-marie ou dans une étuve à eau bouillante.

Dans ces conditions, la cristallisation du précipité ne demande que quelques minutes lorsque la quantité d'arsenic est faible, telle que 20^{mgr} par exemple ; elle demande une heure ou une heure et demie pour 200 à 300^{mgr}. Lorsqu'elle est terminée, on laisse refroidir complètement et l'on abandonne la fiole pendant quelques heures. Le précipité est alors recueilli sur un filtre taré, lavé à fond à l'eau froide, puis séché à poids constant à l'étuve à eau bouillante. C'est de l'arséniate monoammonique de cobalt $(AsO^4)^2CO^3 + AzH^3 + 7H^2O$; son poids, multiplié par le facteur 0,2508, donne le poids de l'arsenic (¹).

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, j'ai préparé des solutions d'arséniate triammonique dont la teneur en

(¹) Si, pour une raison quelconque, la cristallisation était manquée, on peut redissoudre par HCl , et précipiter de nouveau ; le précipité ne se dissout pas dans l'acide acétique.

arsenic a été déterminée avec le plus grand soin. Le titrage était fait au moyen de l'arséniate ammoniaco-magnésien, et la correction de solubilité, celle que j'ai indiquée au cours de ce Travail ; le Tableau suivant donne les résultats obtenus. Dans ce Tableau et dans ceux qui suivent, tous les nombres donnés par le calcul ont été arrondis au dixième de milligramme.

Numéros d'ordre.	Arsenic		Poids du précipité.
	introduit.	trouvé.	
	mgr	mgr	mgr
1.....	1,0	1,0	3,9
2.....	1,0	0,9	3,7
3.....	1,0	0,9	3,6
4.....	2,0	2,0	8,2
5.....	2,0	2,1	8,3
6.....	2,0	1,9	7,7
7.....	4,0	4,1	16,6
8.....	4,0	3,7	14,9
9.....	4,9	4,7	18,9
10.....	4,9	4,8	19,3
11.....	10,0	9,8	39,1
12.....	10,0	9,9	39,3
13.....	10,0	9,6	38,2
14.....	24,7	24,8	97,7
15.....	24,7	24,7	98,6
16.....	49,5	49,5	197,4
17.....	49,5	49,3	196,6
18.....	49,5	49,8	198,7
19.....	49,5	49,6	197,9
20.....	100,0	99,8	397,8
21.....	100,0	99,9	398,1
22.....	100,0	100,0	398,8
23.....	174,2	174,3	694,8
24.....	174,2	174,0	693,9
25.....	174,2	174,5	696,0
26.....	290,4	292,4	1166,0
27.....	290,4	292,0	1164,0
28.....	290,4	292,4	1165,8

Dans une seconde série d'expériences, pour reproduire les conditions que donne l'oxydation du sulfure d'arsenic mélangé de soufre, la solution d'arséniate a été additionnée de sulfate d'ammoniaque. Le poids de ce sulfate a été pris égal à sept fois celui de l'arsenic, ce qui correspond à S^4 pour As.

Voici les résultats obtenus :

Numéros d'ordre.	Arsenic		Poids du précipité.	$SO^4(AzH^4)^2$ ajouté.
	ajouté.	trouvé.		
	^{mgr}	^{mgr}	^{mgr}	^{mgr}
29...	10,0	9,9	39,5	70
30...	10,0	10,2	40,8	70
31...	25,0	25,3	101,1	175
32...	25,0	25,0	99,7	175
33...	49,5	49,1	195,7	350
34...	49,5	50,4	200,7	350
35...	116,2	116,6	464,9	700
36...	116,2	116,9	466,2	700
37...	290,4	292,1	1164,8	2100
38...	290,4	292,3	1165,6	2100

Dans une troisième série de dosages, je me suis placé dans les conditions où l'on se trouve après l'attaque par voie sèche d'un composé arsenical insoluble : le filtrat alcalin contenant l'acide arsénique est traité par l'acide chlorhydrique en léger excès ; dans cette solution, l'arsenic est précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Pour reproduire ces conditions, j'ai employé une solution d'arséniate de potasse KH^2AsO^4 , additionnée d'un mélange équimoléculaire de chlorures de potassium et de sodium ; 800^{mgr} de ce mélange pour 100^{mgr} d'arsenic représentent les proportions que donnerait la fusion d'un arséniate tenant 50 pour 100 de AsO^4 , avec quatre fois son poids du mélange des carbonates alcalins.

Voici les résultats obtenus :

Numéros d'ordre.	Arsenic		Poids du précipité.	Mélange K Cl + Na Cl ajouté.
	ajouté.	trouvé.		
	mgr	mgr	mgr	mgr
39...	10,0	10,3	41,0	80
40...	10,0	10,5	41,8	80
41...	10,0	10,1	40,3	800
42...	10,0	10,0	39,3	800
43...	20,0	20,0	79,7	160
44...	20,0	19,5	77,2	160
45...	20,0	19,9	79,2	800
46...	20,0	19,7	78,4	800
47...	50,0	49,7	198,1	400
48...	50,0	50,0	199,5	400
49...	50,0	49,9	199,0	800
50...	50,0	50,5	201,3	800
51...	100,0	99,9	398,4	800
52...	100,0	100,0	398,9	800
53...	200,0	200,6	799,8	1600
54...	200,0	200,7	800,4	1600

Les filtres dont je fais usage sont tarés dans leurs entonnoirs mêmes. Ces entonnoirs, dont le bord est rodé, sont fermés par de petits disques de verre également rodés. Pour le refroidissement et la pesée, la douille de l'entonnoir est engagée dans un petit tube de clinquant, soudé au centre d'une rondelle de laiton mince. Ces petits appareils, dont le principe est d'ailleurs connu, permettent de tarer les filtres à 0^{mgr},2 ou même 0^{mgr},1 près.

Mais on peut désirer s'affranchir des filtres tarés, dont l'emploi exige des pesées répétées et complique toujours l'analyse. J'ai essayé, par suite, de remplacer la pesée de l'arséniate monoammonique par celle de l'arséniate trico-balteux, calciné à poids constant, au rouge sombre, dans un creuset taré.

Voici le mode opératoire auquel je me suis arrêté :

L'arsenic étant précipité à la manière ordinaire, le précipité est lavé, puis essoré à la trompe. Au moyen d'un fil de platine aplati, on en fait passer la plus grande partie dans un creuset de porcelaine taré, qui doit être assez grand; ce qui reste sur le filtre est dissous au moyen d'acide nitrique étendu de 3 volumes d'eau et chaud, et le liquide est recueilli dans le creuset.

On évapore au bain-marie; vers la fin de l'évaporation, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique concentré, puis on termine l'évaporation à sec. On place alors le creuset sur un bain de sable dont on élève progressivement la température; enfin, on termine en calcinant à poids constant au moyen d'une lampe à alcool ordinaire ou dans un moufle chauffé au rouge naissant.

Mais si l'on calcule le poids de l'arsenic comme si le précipité était de l'arséniate tricobalteux pur, c'est-à-dire avec le coefficient 0,3297, on trouve toujours un excès d'environ 2 pour 100. Il paraît se former dans ces expériences une certaine quantité de peroxyde de cobalt : ce corps prend en effet naissance dans la calcination du nitrate.

La régularité des nombres obtenus montre cependant qu'il est possible de tirer un certain parti de ce mode de dosage, en corrigeant d'une façon convenable le coefficient de transformation. Cette méthode est donc nettement inférieure à la précédente, mais j'estime qu'elle est susceptible de certaines applications, notamment dans les essais industriels.

Sous la réserve de ces observations, je donnerai les résultats suivants :

Une série d'expériences, portant sur des poids très différents, m'a conduit pour le coefficient de transformation à la valeur moyenne 0,3193, avec laquelle ont été calculés les nombres ci-dessous :

Numéros d'ordre.	Arsenic		Poids du précipité calciné.
	ajouté.	retrouvé.	
	mgr	mgr	mgr
53.....	1,0	1,1	3,4
56.....	1,0	1,1	3,4
57.....	1,0	1,1	3,5
58.....	2,0	2,2	6,8
59.....	2,0	2,1	6,5
60.....	2,0	2,2	7,0
61.....	4,0	4,3	13,6
62.....	4,0	4,1	13,6
63.....	4,9	5,0	15,7
64.....	4,9	5,2	16,3
65.....	10,0	10,7	33,6
66.....	10,0	10,8	33,9
67.....	10,0.	10,5	32,9
68.....	24,7	24,5	76,8
69.....	24,7	24,7	77,4
70.....	24,7	23,7	74,3
71.....	49,5	51,0	159,7
72.....	49,5	50,6	158,5
73.....	49,5	50,0	156,6
74.....	49,5	49,7	155,6
75.....	100,0	99,5	311,5
76.....	100,0	99,1	310,4
77.....	100,0	99,3	311,1
78.....	174,2	173,5	543,4
79.....	174,2	173,5	543,5
80.....	174,2	174,0	544,8
81.....	290,4	290,1	908,4
82.....	290,4	290,0	908,1

Enfin cette méthode est encore susceptible d'une modification qui m'a semblé intéressante : elle consiste à déduire le poids de l'arsenic de celui du cobalt précipité, celui-ci étant déposé par électrolyse.

Lorsque l'arséniate monoammonique est complètement lavé, on le redissout sur le filtre par de l'acide chlorhydrique étendu de 4 volumes d'eau et chaud : dans cette

solution on dose le cobalt. Pour que ce dosage soit exact, il est nécessaire d'éliminer l'arsenic : les moyens qui m'ont semblé les plus commodes sont la précipitation de l'arsenic par la méthode de Wöhler, ou celle du cobalt par l'eau de brome.

Dans le premier cas, la solution chlorhydrique séparée par filtration est évaporée à sec avec un petit excès d'acide sulfurique. Dans le second, on ajoute de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline, puis, sans s'inquiéter du précipité formé, de l'eau de brome. On laisse déposer pendant quelques heures le précipité noir de sesquioxyde de cobalt, et l'on filtre. Le sesquioxyde lavé est redissous par l'acide chlorhydrique étendu et chaud : la solution est évaporée avec de l'acide sulfurique, enfin le cobalt déposé avec les précautions indiquées.

Du poids du cobalt on déduit celui de l'arsenic, sachant que 176,1 de Co correspondent à 150 de As; le poids de l'arsenic s'obtient donc en multipliant celui du cobalt par le facteur 0,8518. Les poids atomiques adoptés $\text{Co} = 58,7$ et $\text{As} = 75,0$ sont ceux donnés comme *valeurs probables* dans la dernière édition de l'*Agenda du Chimiste*. Cette méthode a donné les résultats suivants :

Numéros d'ordre.	Arsenic		Poids du Co obtenu.
	ajouté.	déduit.	
	mgr	mgr	mgr
83.....	1,0	1,0	1,2
84.....	1,0	0,9	1,1
85.....	2,0	2,0	2,3
86.....	2,0	2,0	2,4
87.....	10,0	10,0	11,7
88.....	10,0	9,9	11,6
89.....	25,0	24,8	29,2
90.....	25,0	25,0	29,3
91.....	50,0	49,7	58,4
92.....	50,0	49,9	58,6
93.....	100,0	99,7	117,1
94.....	100,0	99,4	116,7

Numéros d'ordre.	Arsenic		Poids du
	ajouté.	déduit.	Co obtenu.
	mgr	mgr	mgr
95.....	200,0	199,7	234,4
96.....	200,0	199,9	234,7
97.....	477,4	478,2	561,4
98.....	477,4	478,0	561,2

Les résultats rapportés au cours du présent Mémoire, qui portent sur des poids d'arsenic variant de 1 à près de 500^{mgr}, montrent que la méthode proposée est d'une application générale, et convient aux différents cas qui peuvent se présenter pour le dosage de l'arsenic. Il en résulte d'ailleurs également que tout mode de dosage du cobalt peut s'appliquer à celui de l'arsenic, ce qui étend considérablement les moyens de détermination indirecte.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

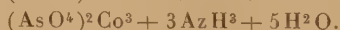
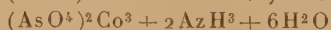
En résumé, au cours du présent travail, j'ai établi les points suivants :

1° L'action de l'arséniate triammonique sur les sels de cobalt donne naissance à de l'arséniate tricobalteux hydraté



identique à l'érythrine par sa composition, sa forme cristalline et sa disposition en houppes.

L'action des solutions arséniques sur les sels de cobalt en présence de l'ammoniaque donne trois arséniates ammoniacaux :



Ces sels dérivent de l'érythrine par le remplacement de l'eau par l'ammoniaque, molécule à molécule; ils sont

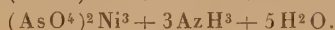
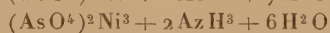
crystallisés, et leur formation est déterminée par la concentration en ammoniaque libre de la solution où ils prennent naissance. J'ai établi par deux méthodes indépendantes que les sels ainsi obtenus constituent trois arsénates ammoniacaux distincts.

2° L'action de l'arséniate d'ammoniaque sur les sels de nickel donne naissance à de l'arséniate trinickeleux hydraté



identique à l'annabergite par sa composition et sa forme cristalline.

L'action des solutions arséniques sur les solutions ammoniacales de nickel donne naissance à trois arsénates ammoniacaux :



Ces sels correspondent à ceux de cobalt. Ils sont cristallisés et dérivent de l'annabergite par le remplacement de l'eau par l'ammoniaque, molécule à molécule. Leur formation est déterminée par la concentration en ammoniaque libre de la solution où ils prennent naissance.

J'ai établi, en étudiant sur eux l'action de la chaleur, l'existence individuelle et distincte de ces trois arsénates ammoniacaux.

3° J'ai étudié le dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien; j'ai montré les difficultés que présente l'établissement d'une formule de correction exacte; j'ai été conduit à en proposer une en remplacement de celle de Puller, qui donne des résultats trop faibles.

4° J'ai montré que l'arséniate monoammonique de cobalt peut avec avantage être employé pour le dosage de l'arsenic : il convient aux diverses circonstances dans les-

quelles le dosage de l'arsenic se présente en analyse. J'ai étudié trois modes d'emploi de ce sel : l'un d'eux convient plutôt aux essais industriels ; le troisième est une méthode indirecte dans laquelle le poids de l'arsenic est déduit de celui du cobalt pesé directement.

Sans vouloir prétendre donner une solution définitive à la question du dosage de l'arsenic, qui, dans certaines applications industrielles, présente une si grande importance, j'espère avoir réalisé un progrès et une simplification.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 octobre 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 27 octobre 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Les actions chimiques de la lumière.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 octobre 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 27 octobre 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
29407 Quai des Grands-Augustins, 55.
